

工業技術研究院

Industrial Technology
Research Institute

110年度節水教育訓練 第一場

廢水離子處理與 酸鹼廢液純化回收技術

工業技術研究院 材料化工研究所 水科技組

林冠佑 經理

GYLin@itri.org.tw

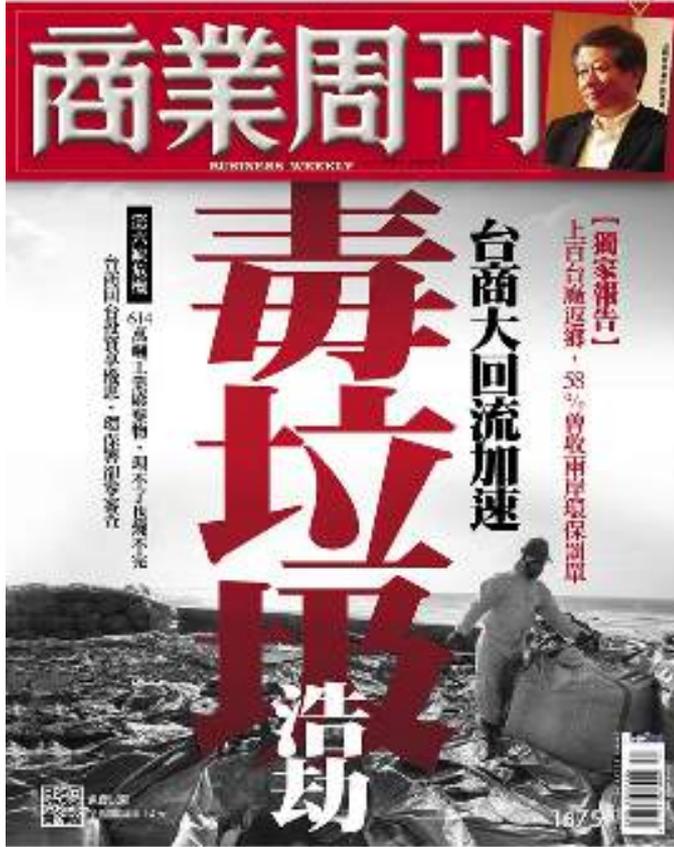
2021/11/30





商周1675期封面主題-毒垃圾大浩劫

營收破兆的台積電，為何賣起1公斤180元的銅管？



過去10年，企業毒害農地、河川沒停過——近年重大工業廢棄物污染大事記

年	事件
2009	寶德龍水案 寶德龍工業區綜合污水廠持續廢水，寶德龍榮工公司連續13起，創舉一污染案最高紀錄
2009	台塑仁武農地污染案 該廠地下水及土壤檢出逾10多種含氯有機化合物污染，遭罰款8千萬元
2010	六輕空污 台塑六輕二氧化碳及硫磺排氣，附近學校師生身體不適，遭罰款並勒令停工
2011	地典填礦案 地典鋼鐵公司填地填礦超量，甚至租用心農地非法填置，遭高雄市政府處罰
2012	工業污泥案 該年起，全台2大污泥處理廠南港廠、漢森、純香、清淨國際、啟業，陸續因重質汙泥遭罰
2013	日月光偷排廢水 日月光排故標廢水至後勁溪，並在K7廠設暗管偷排廢水，後該廠遭罰款並勒令停工
2016	映誠填礦案 映誠公司涉嫌將廢礦填回填湖填海，面積逾5萬平方公里，且非法處理廢棄物，遭勒令起訴
2018	宏全國際空污案 飲料包材製造商宏全因銅管偷排廢氣，遭罰款最高上罰2千萬元
2019	肉泥回填農地案 上緯等企業非法回填農地保固費，將逾1萬公噸的畜牧加工污泥回填農地，遭勒令起訴
2019	化骨水傾倒案 環保部專案將廢棄物及化骨水排入北台灣多處山區，遭勒令查獲

最近3年，非法傾倒事件變頻繁——近年事業廢棄物非法棄置案

前9月已達123件

註：2019年數據為1月至9月累計資料來源：環保署、空污中心及環保局、警察、社企團

不道，
二仁溪染黑，甲子豐世錄
泥裏電路板，20%河段仍屬嚴重污染
首先，是經過近十年整治，仍難以復原的生態。
在長期關心工業廢棄物問題的台南社大環境行動小組召集人吳錦明帶領下，鹿耳門港岸上轉運世代，來到高雄與台南交界

的「仁溪」。
這條曾經遭廢棄工廠污染事件的河川，在本世紀初，一度百分之百的河段都披掛著死寂的「嚴重污染」。
「你們看這邊，十七年都沒改變。」指著二仁溪近南港橋的河域，黃偉彰帶我們登上這塊多年如一日河段，他拿著麻子費力一擲，泥巴竟像黏膠黏不下去，近距離觀察，這片看似普通泥沼澤，原來竟是一

反覆瀉毒子廢棄物而變質的。
能用腳踩著酸澀，創起一塊異出電容、電線的土地，上面夾著金屬絲，內層並泛著紅褐色，與表土的深綠色形成強烈對比。「這些電子廢棄物，此處在連續二十年了！」同樣長期關注環保、寫著他帶我們到溪畔的亞諾船殼廠會舉辦時事水龍在「旁補充」。

我們在這午看尋常的河畔，隨意拾得

- 台商回流重擊第六缺，614萬噸廢棄物無處去
- 全台事業廢棄物囤積量創新高，3年暴增137%
埋不下！掩埋場剩餘容量僅9.9%，創史上新低
燒不完！焚化爐未來5年整建數14座，將迎史上最大整建潮
循環經濟卡關！「可再利用」廢棄物囤積達349萬公噸，57%廢棄物沒利用

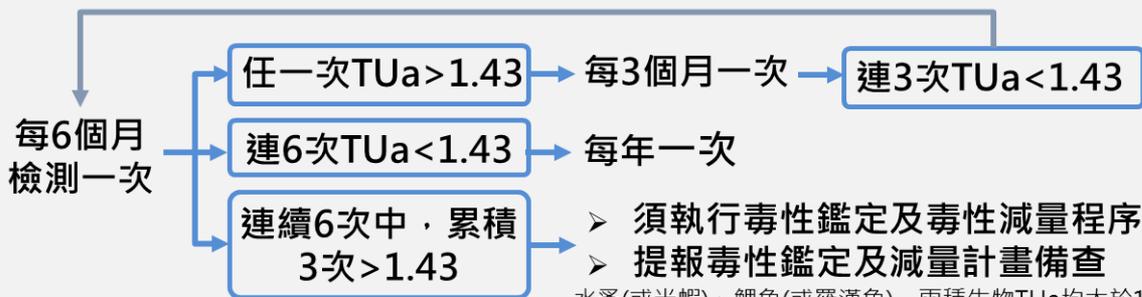
廢水導電度與生物毒性

高科技產業蓬勃發展，事業廢水水質特性日趨複雜

- 特殊性及新興化學物質之危害性無法以傳統水質分析項目表示
- 恐有併同污水廠放流水排入環境承受水體之虞

申報規定

- ◆ 2萬CMD以上工業區及特定事業
- ◆ 主管機關稽查採樣(不分業別規模)
- ◆ 其他指定對象



水蚤(或米蝦)、鯉魚(或羅漢魚)，兩種生物TUa均大於1.43

水質參數	迴歸方程式	相關係數 (R ²)	水質參數	迴歸方程式	相關係數 (R ²)
TMAH	y = 0.9374x + 1.1251	0.6077	Cl ⁻	y = 0.0127x - 0.1183	0.0560
S-Fe	y = 3.0445x + 5.4148	0.3476	Ni	y = 31.172x + 5.8762	0.0410
S-Mn	y = 261.64x + 1.499	0.1621	SO ₄ ²⁻	y = 0.0122x + 1.5439	0.0388
Cu	y = 19.555x + 5.9594	0.1336	導電度	y = 0.0021x + 1.0096	0.0334
COD	y = 0.07x + 3.6601	0.1308	NH ₃ -N	y = -0.0133x + 9.4371	0.0048
NO ₃ ⁻ -N	y = 0.4261x + 4.938	0.1264	S ²⁻	y = 2.2532x + 8.2474	0.0016
F ⁻	y = 1.2361x - 2.014	0.1153	PO ₄ ³⁻	y = -0.016x + 9.072	0.0015
丙酮	y = 1.8879x + 6.7749	0.1029	Zn	y = 2.6924x + 8.0791	0.0015
SS	y = 0.0217x + 6.0152	0.1026	水溫	y = 0.0689x + 6.7318	0.0010
pH	y = -8.726x + 69.582	0.0701	As	y = -1.29x + 8.4614	0.0002
T-P	y = 0.2971x + 3.2568	0.0588	-	-	-

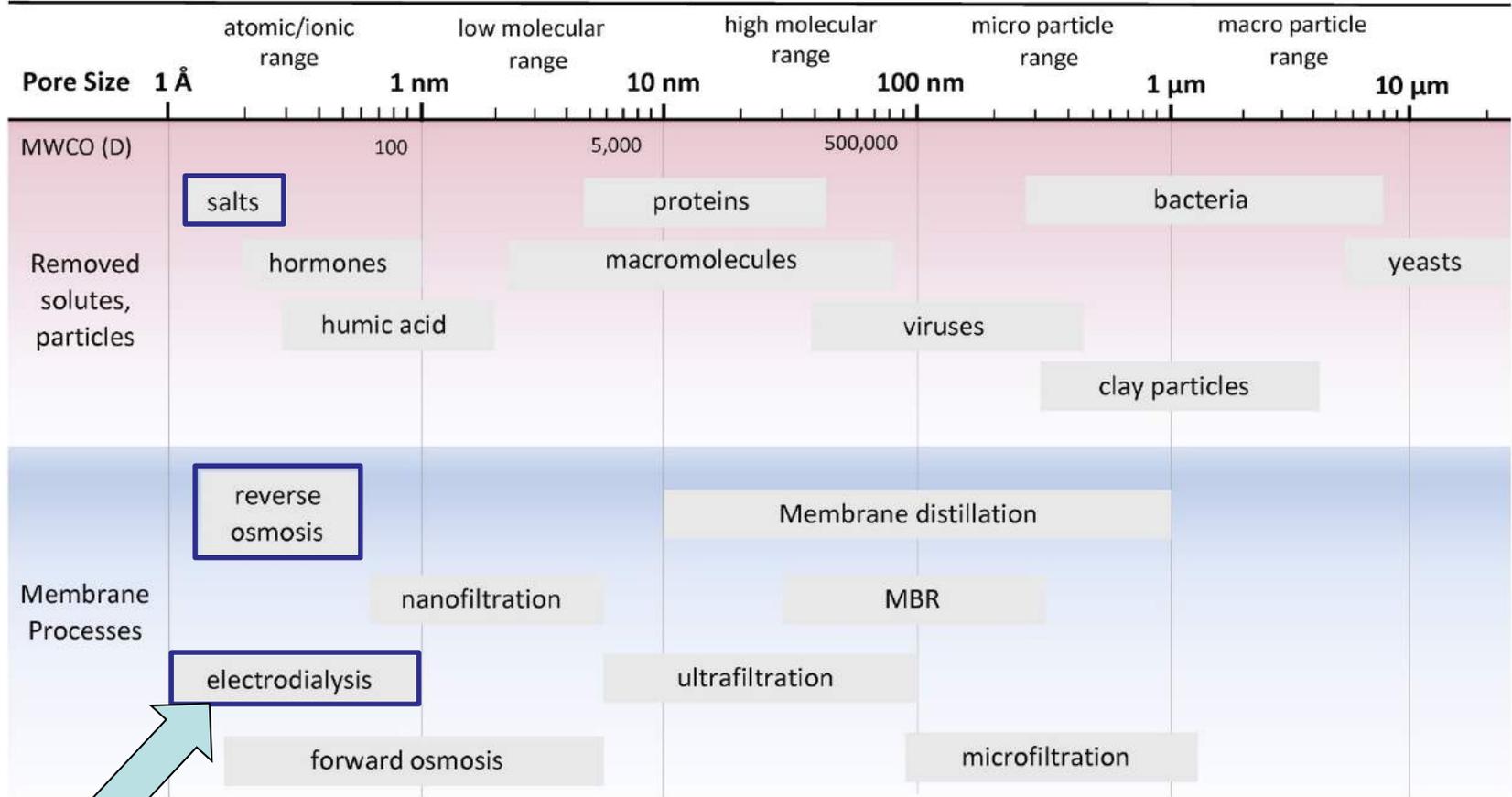
導電度與廢水生物毒性有相關，降低廢水導電度可降低廢水生物毒性

科技部104年度科技行政研究發展計畫成果報告『科學工業園區高科技廢水生物急毒性來源之多變量迴歸分析』研究

註：Pb、Cr、Ag、Se、Cd、Hg、二甲基硫、二氯乙烯、二氯甲烷、氯仿、三氯乙烷、三氯乙烯、甲苯、苯、二硫化碳及油脂，其值皆為ND，不予計算。

離子分離薄膜技術

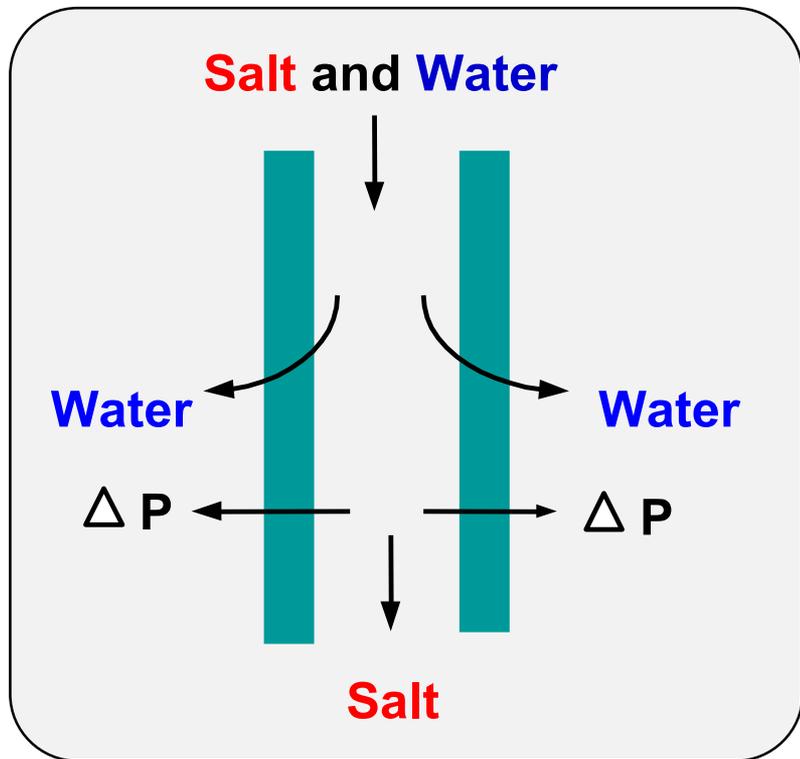
Solute filtration pore size



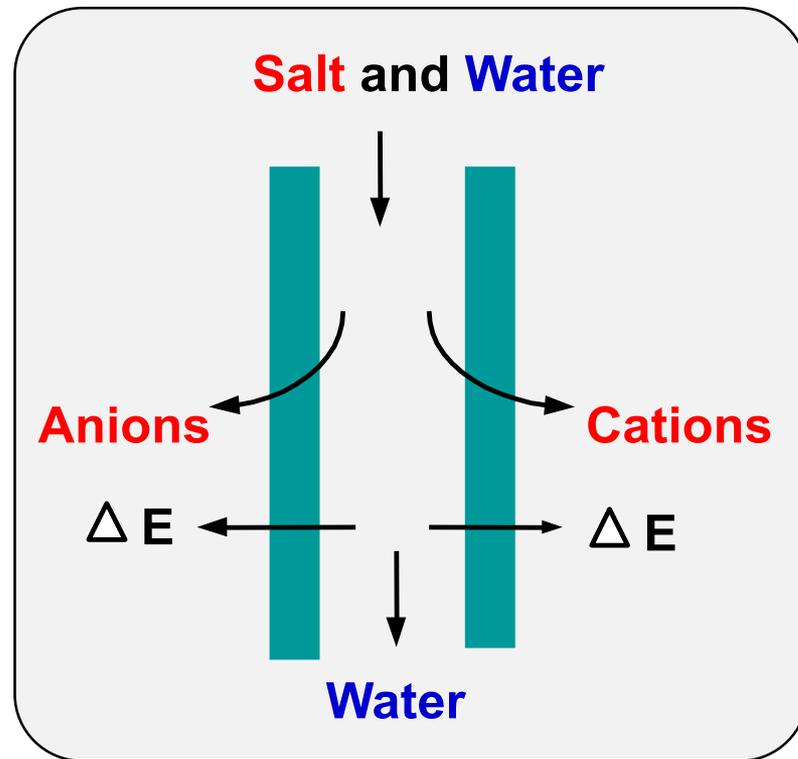
Warsinger, D. M. et al.,(2018). A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse.

電透析/透析
唯一能移動離子的薄膜技術

RO (滲透) vs Electrodialysis (透析)



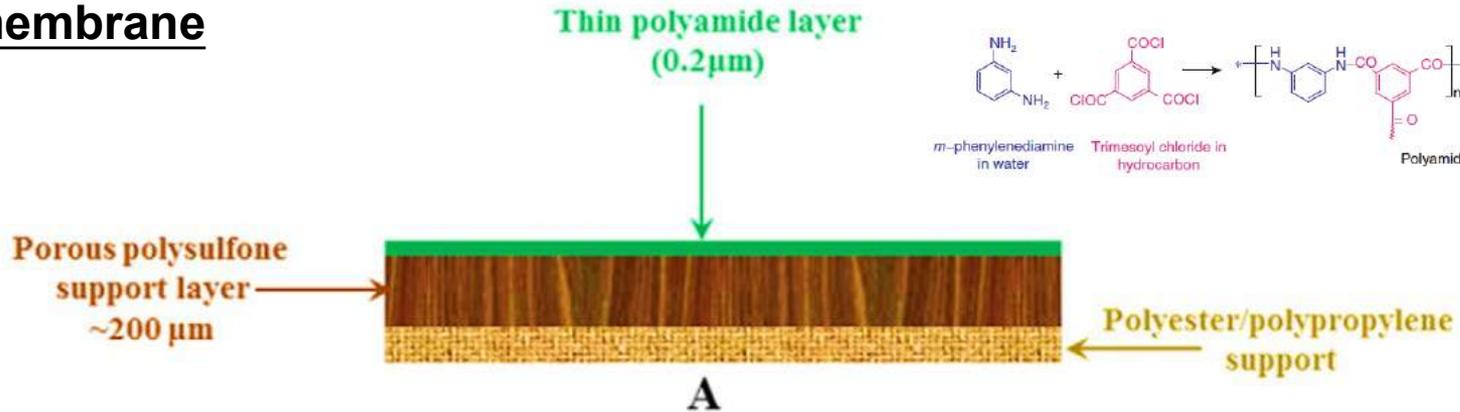
Reverse Osmosis
(半透膜)



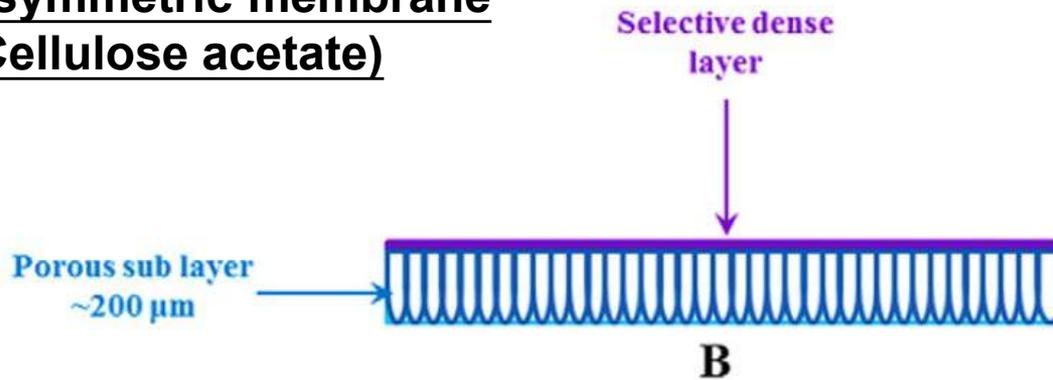
Electrodialysis
(離子交換膜)

半透膜 (Semi-permeable membrane)

Thin-film composite membrane



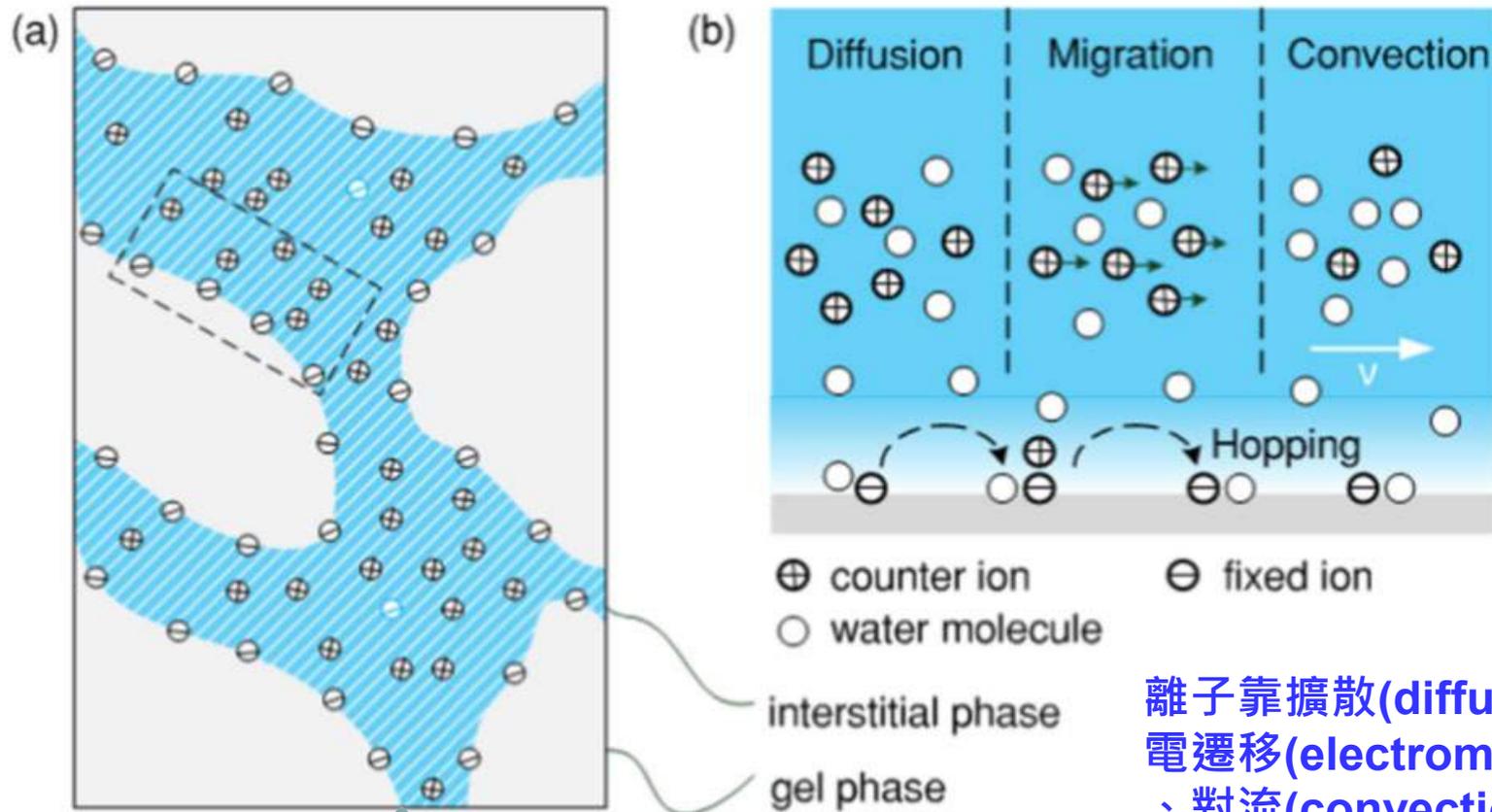
Asymmetric membrane (Cellulose acetate)



<https://www.rotec-hid.com/polyamide-flat-sheet-membrane-for-industrial-romembrane.html>

S.S. Shenvi et al. / Desalination 368 (2015) 10–26

離子於離子交換膜內移動機制



Ion channel (free volume)

離子靠擴散(diffusion)、電遷移(electromigration)、對流(convection)與躍遷(hopping)，在離子交換膜內移動

離子交換膜

離子交換膜 (IEM)

結構分類

功能分類

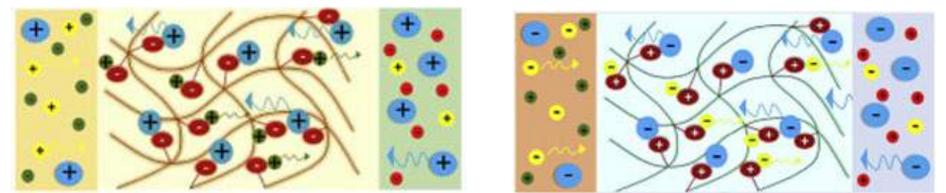
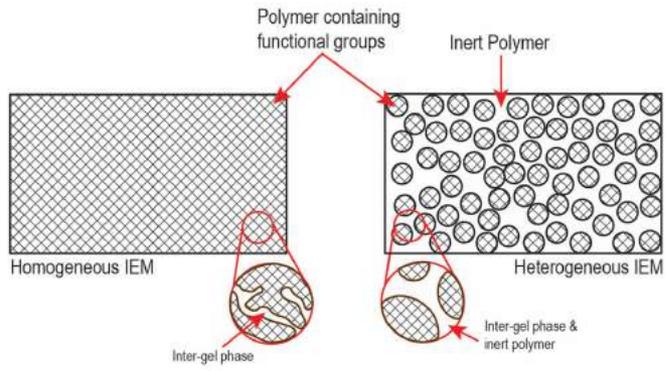
均相膜
帶有電性高分子漿料塗佈熟化成膜
(日本)

異相膜
離子交換樹脂與黏合劑混合加工
(中國)

陽離子膜 CEM
電性基團帶負電，可讓陽離子通過
($R-SO_3^-$)

陰離子膜 CEM
電性基團帶正電，可讓陰離子通過
($-R^1-NR_3^2+$)

雙極膜 BPM
陰陽離子交換膜貼合，於電場下形成 H^+ 與 OH^-



离子交换膜和电渗析技术的发展动向 2020-02-06
Talanta 204 (2019) 89–137
Mater. Res. Express 4 (2017) 024006

均相膜 vs 異相膜

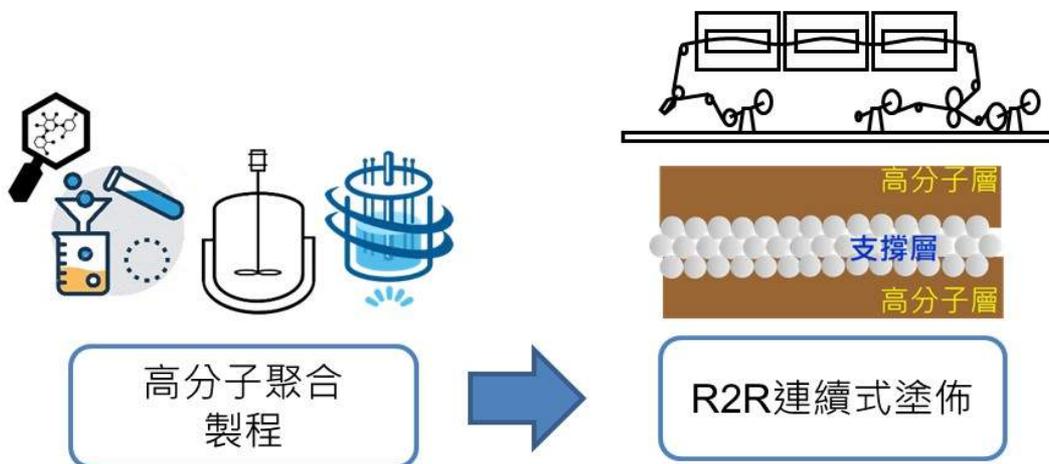
	均相膜	異相膜
孔隙率	小	大
厚度 (μm)	100-200	200~400
膜面電阻 (Ω.cm ²)	<5	>10
膨脹率 (%)	<5	<10
耐酸鹼性 (pH)	0-14	2-12
製作方法	單體合成、交聯、塗佈	樹脂混料、熱壓成型
成本 (元/m ²)	>2,000	<1,200



均相離子交換膜製作方法

離子交換膜製備方法為，在具有孔洞性基材的支撐層塗上高分子漿料作為離子交換層，後續再經由烘烤成型

- 高分子特性、穩定性
- 官能基種類
- 加工容易度
- 成本

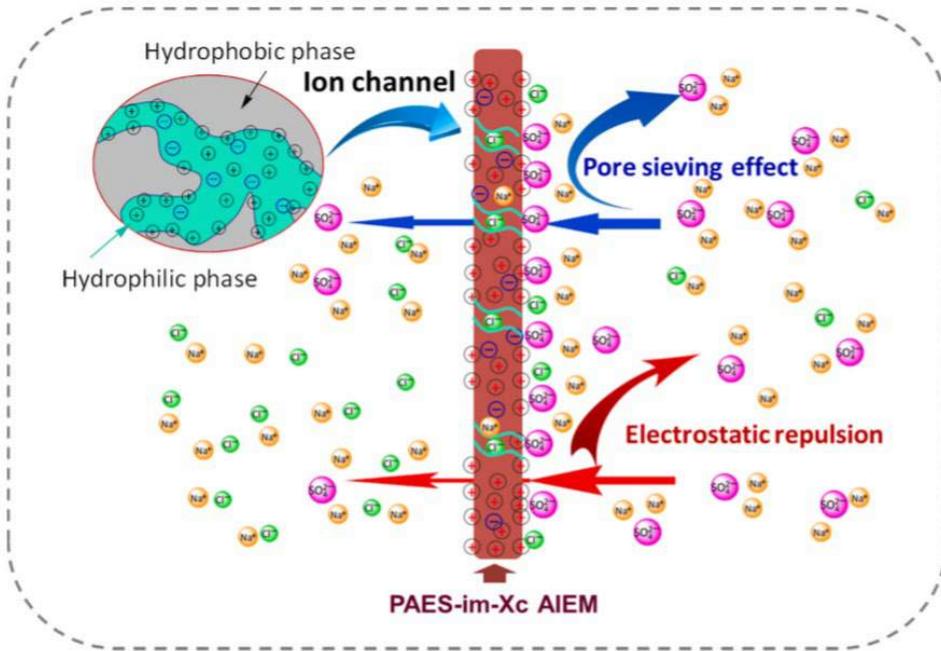


放量生產以roll to roll連續式捲對捲塗佈





功能性薄膜-1 價離子選擇性膜



The possible mechanisms of permselectivity, including pore-size sieving effect, electrostatic repulsion and hydration energy difference etc.

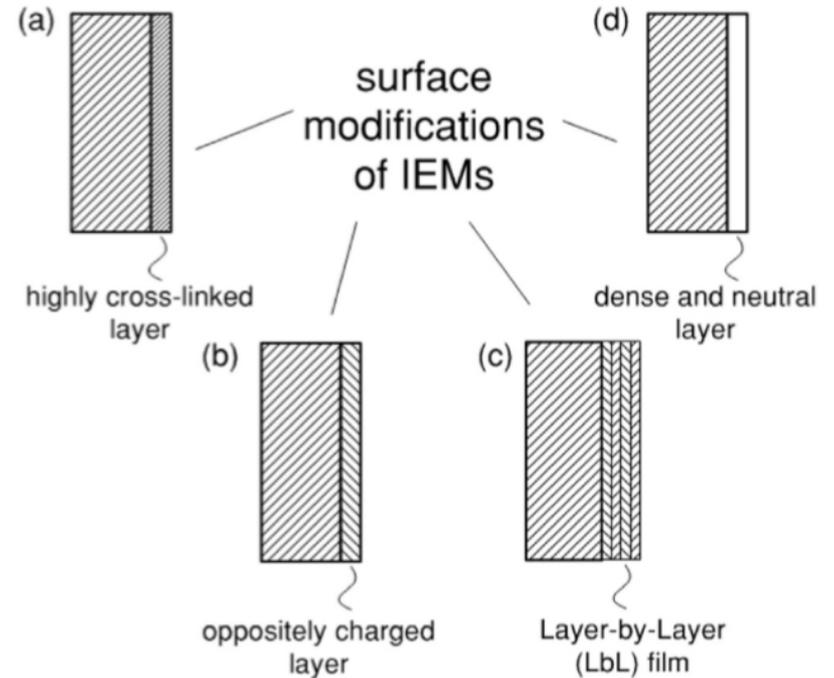
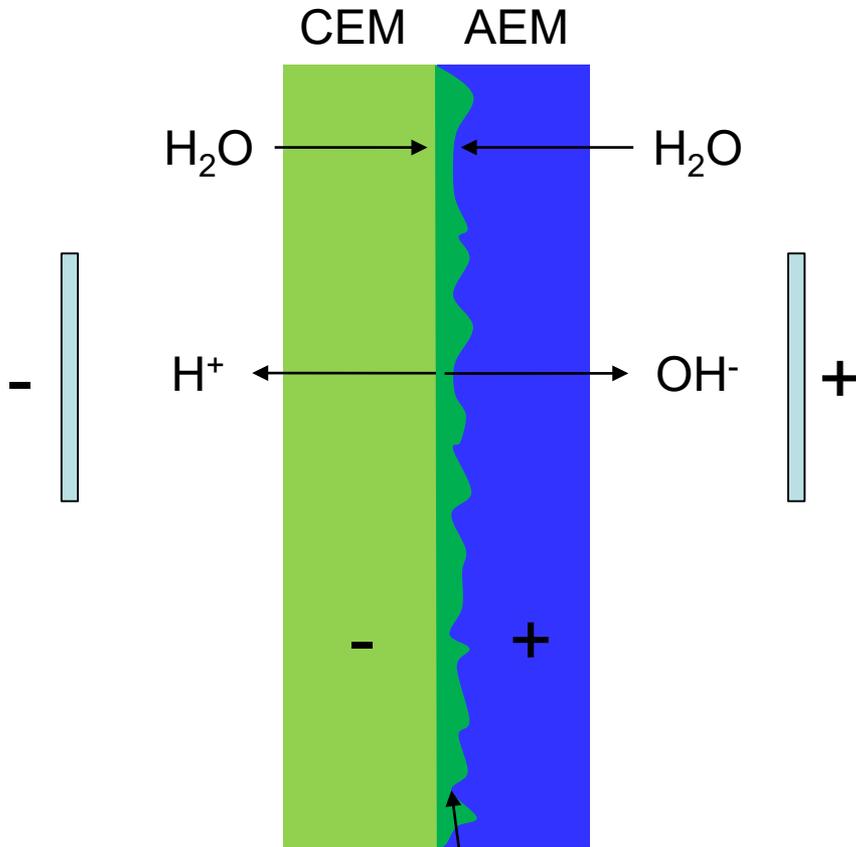


Fig. 12. Illustration of the surface modification types of ionic exchange membranes (IEMs). (a) Highly cross-linked surface layer with the same ion exchange groups as the membrane bulk, (b) surface layer with fixed ion exchange groups with charges opposite to those of the membrane bulk, (c) LbL film, and (d) surface layer formed from dense and (mostly) neutral polymers. Dimensions are not to scale.

Journal of Membrane Science 555 (2018) 429–454
Journal of Membrane Science 577 (2019) 153–164

功能性薄膜-雙極膜



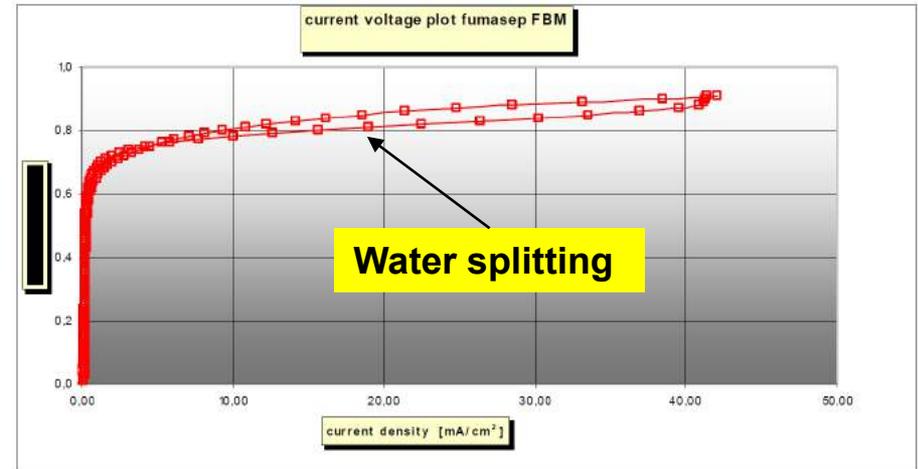
催化劑

(Cr^{3+} , Fe^{2+} , ZrO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)

- Thickness: 200-250 μm
- Burst strength: $\geq 0.25 \text{ MPa}$
- Water splitting voltage*: 0.8-1.2 V
- Water splitting efficiency*: 98%

*Test condition: 1 N HCl, 1N NaOH, 100 mA/cm^2 , 30 $^\circ\text{C}$

Fumasep FBM



電透析模組/系統

40 cm*80 cm膜片尺寸



端版

電極/極室

膜堆 (膜/spacer)



電源供應器
(有倒極功能)

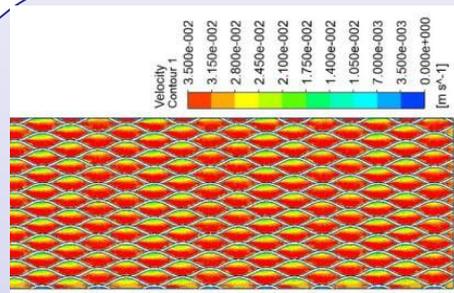
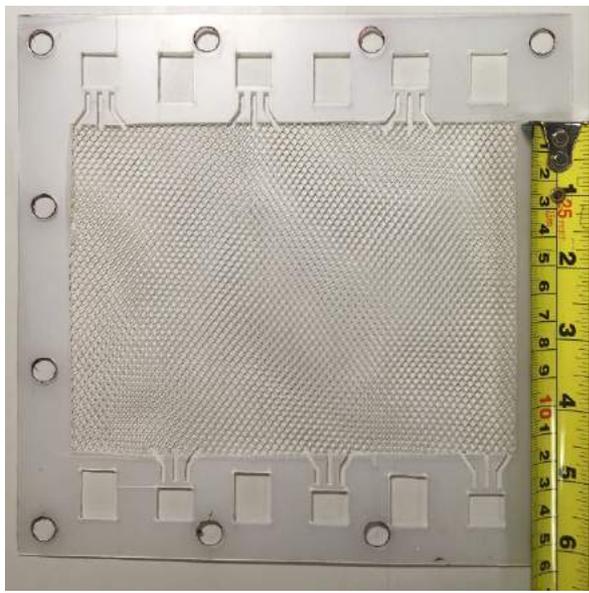
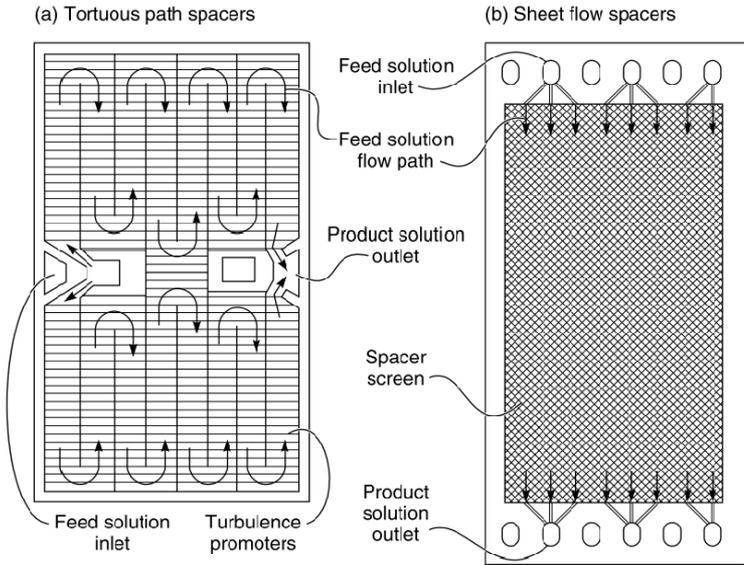


控制面板



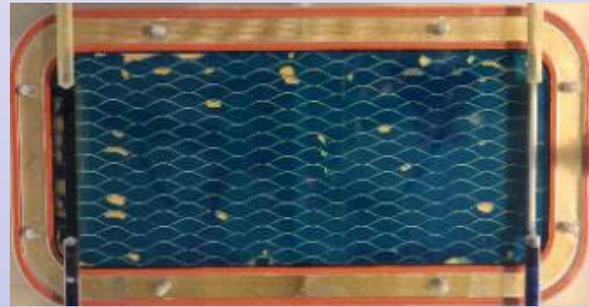
立式EDR模組

電透析模組/系統-流道

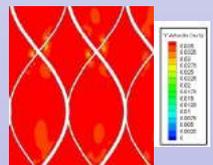


工業技術研究院
Industrial Technology
Research Institute

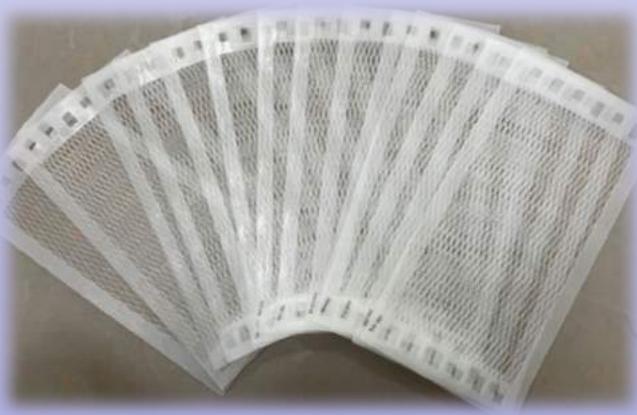
模擬
非紅色區域減少
水流死角區域減少



膜面染色測試



專利紡錘網格
20 cm*40 cm
40 cm*80 cm





電透析模組/系統-電極

棒狀/絲狀電極

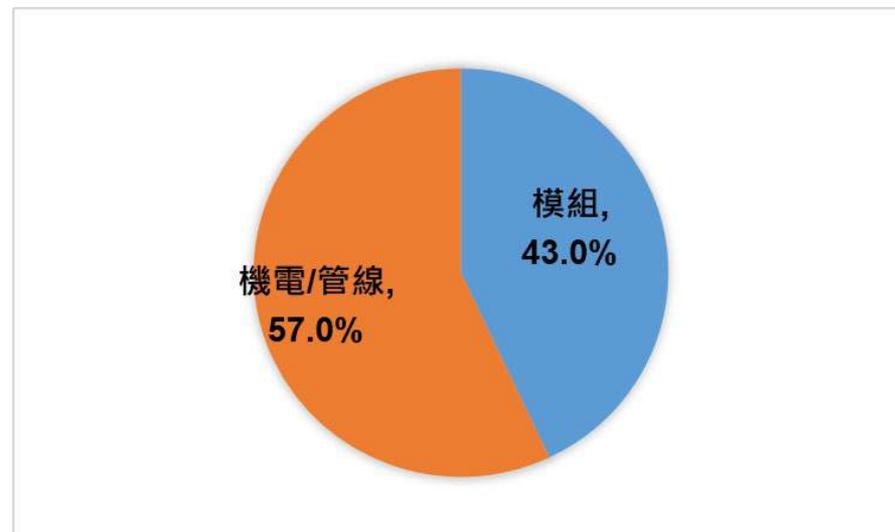
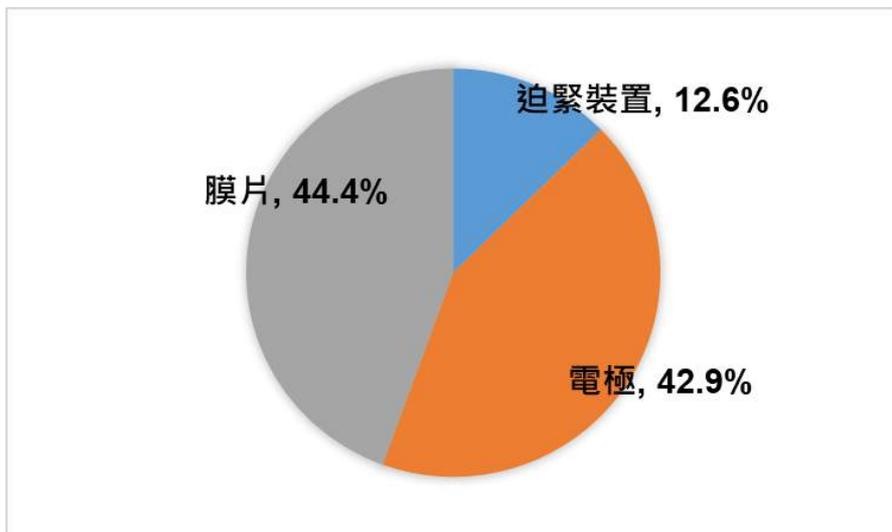


Ti/Rh、Pt/Ti
Stainless steel
Graphite
DSA-Ti/IrO₂

網狀電極



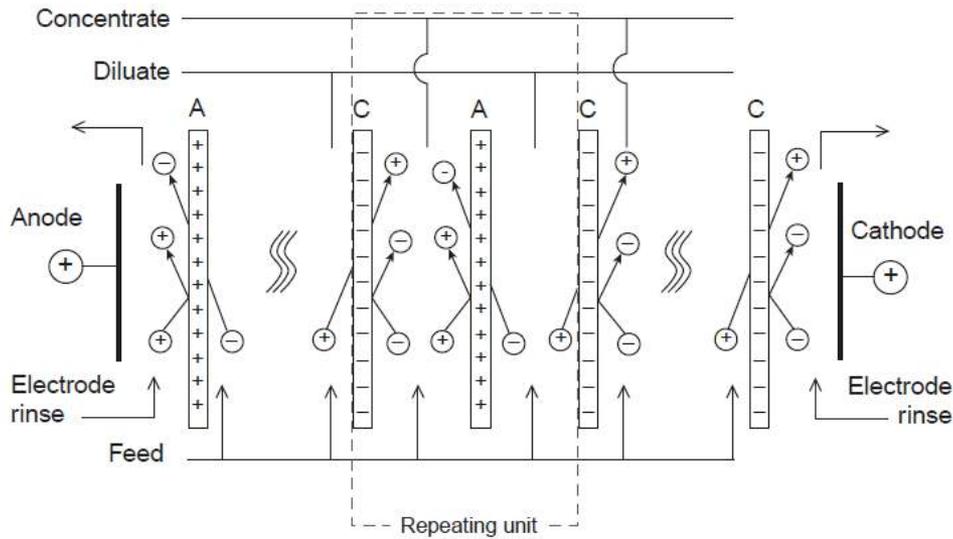
電透析模組成本分析



制式化模組 80 cm*160 cm 膜片尺寸
膜片價格以大陸膜估算

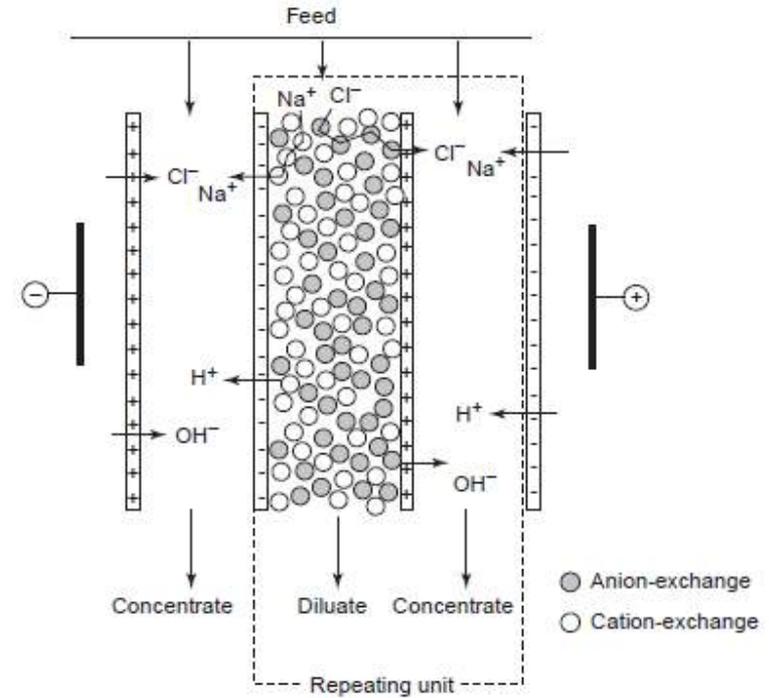
離子交換膜簡介-脫鹽技術運用

ED/EDR-再生水



- ◆ 鹵水脫鹽與工業排水水回收，及鹽類濃縮

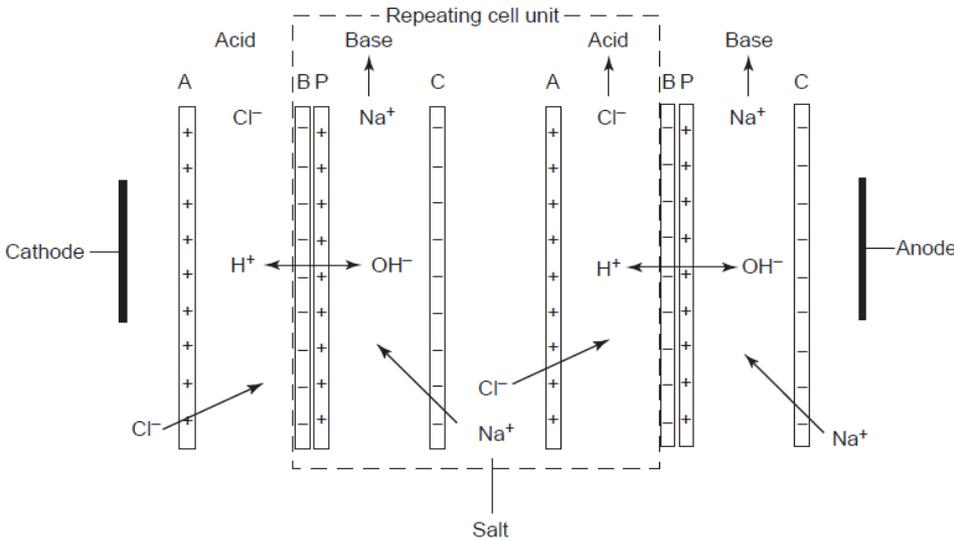
EDI-純水



- ◆ 食品、製藥、電子及能源再生工業上之純水製造

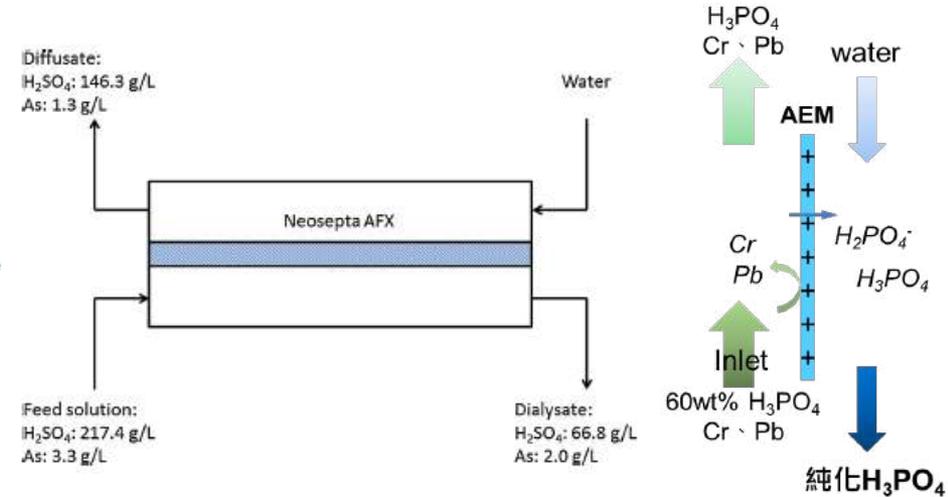
離子交換膜簡介-酸鹼純化/產製

BPED-降導/離子資源化



- ◆ 有機酸回收，鹵水、工業及製程廢水的酸鹼回收
- ◆ 降低排水導電度，同時可回收產生酸與鹼等有價物
- ◆ 廢水零排放

DD-廢酸鹼純化



- ◆ 利用濃度梯度差異，陰離子及氫離子會透過陰離子交換膜至收集室，水中金屬離子無法透過膜片，達到純化效果。
- ◆ 製程高濃度酸液、鹼液再製為工業級產品利用

ED/EDR

EDR vs RO

	EDR	RO
Typical Feed TDS	500 to 10,000 mg/l	<50000mg/L
Silica in Concentrate	unlimited	undersaturated
pH	2 to 10	3 to 10
SDI	<10(5 min. test) for continuous <15(5 min. test) for intermittent	< 4(15 min. test) for continuous
Turbidity	< 0.5 NTU for continuous < 2 NTU for intermittent	<0.3 NTU
Free Chlorine	0.5 mg/l for continuous 30 mg/L for intermittent	<0.1 mg/L
TOC	< 15 mg/l	<3 mg/L
COD	< 50 mg/l as O ₂	< 10 mg/L
Iron	< 0.3 mg/l	< 0.05 mg/L
Manganese, Aluminum	< 0.1 mg/l	< 0.05 mg/L
H ₂ S	< 0.1 mg/l	<10 mg/L
回收率	60% or above	40~60%

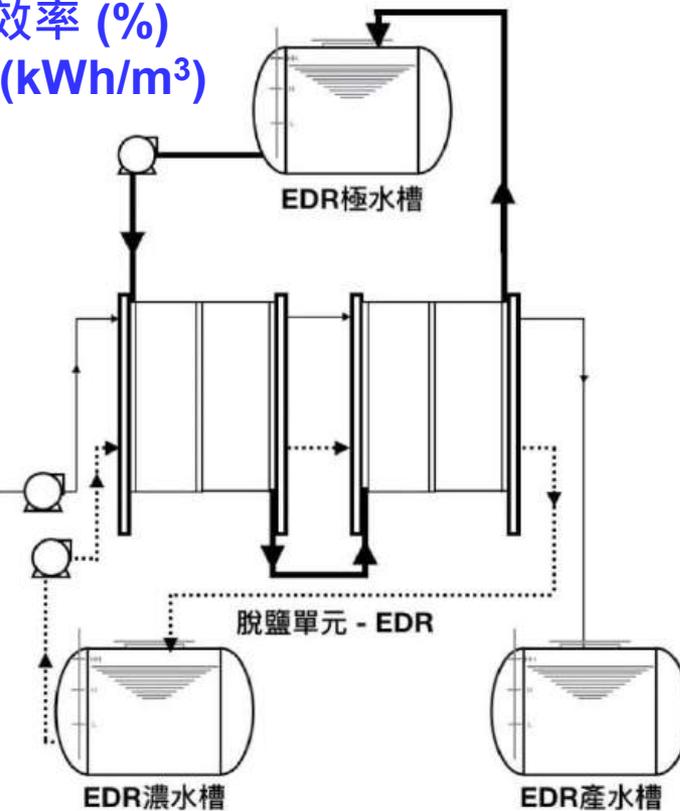
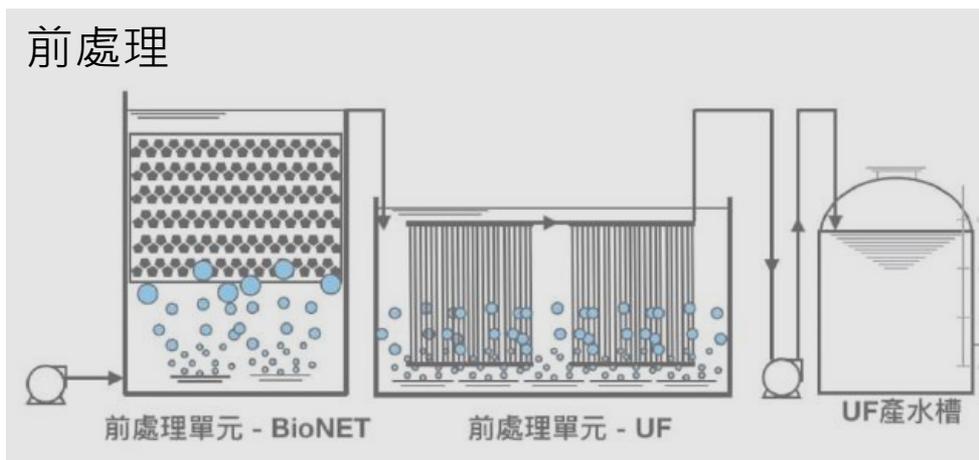
系統流程示意圖

$$\xi = \frac{(C_f - C_d)V_d F}{\int IN_{cp} dt}$$

膜對電壓 (V/cell)
 電流密度 (A/m²)
 脫鹽率 (%)
 水回收率 (%)
 電流效率 (%)
 能耗 (kWh/m³)

$$V=IR$$

$$P=IV$$



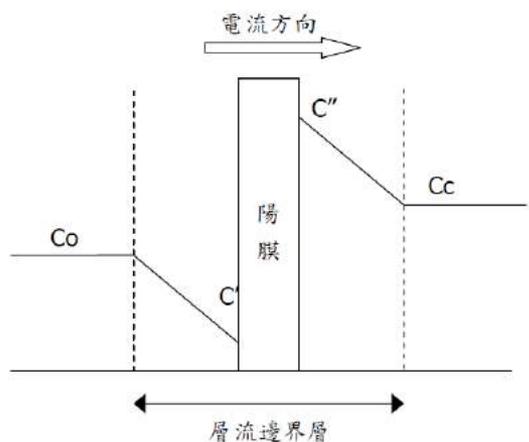
濃水槽

- 調整濃水補水量 (水回收率)
- 調整pH，避免濃水室結垢



濃水排出

濃差極化

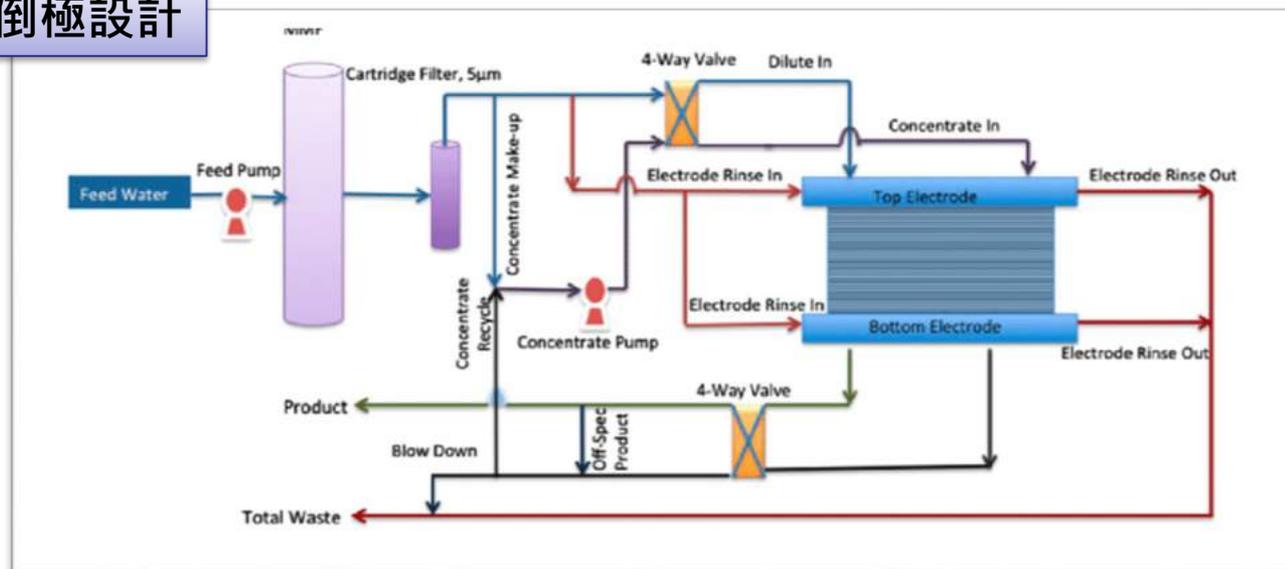


膜面離子累積，造成膜兩側濃度差異太大，產生極化現象。此現象因電阻增大，會有電解水效應產生，導致淡水酸化，且電流效率下降。

解決方案：

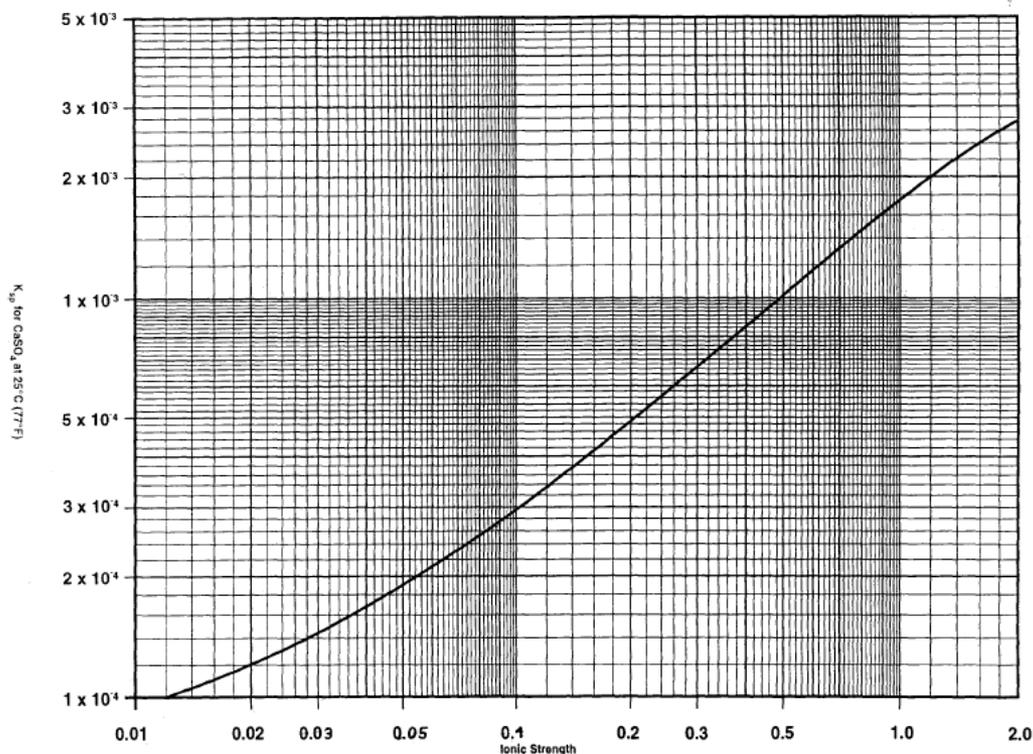
1. 增加掃流速度
2. 倒極操作

系統倒極設計



硫酸鈣結垢

避免CaSO₄結垢 (ED可承受1.75-2倍的ksp值)，依計算結果設定水回收率



廢水離子強度

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=i} C_i Z_i^2$$

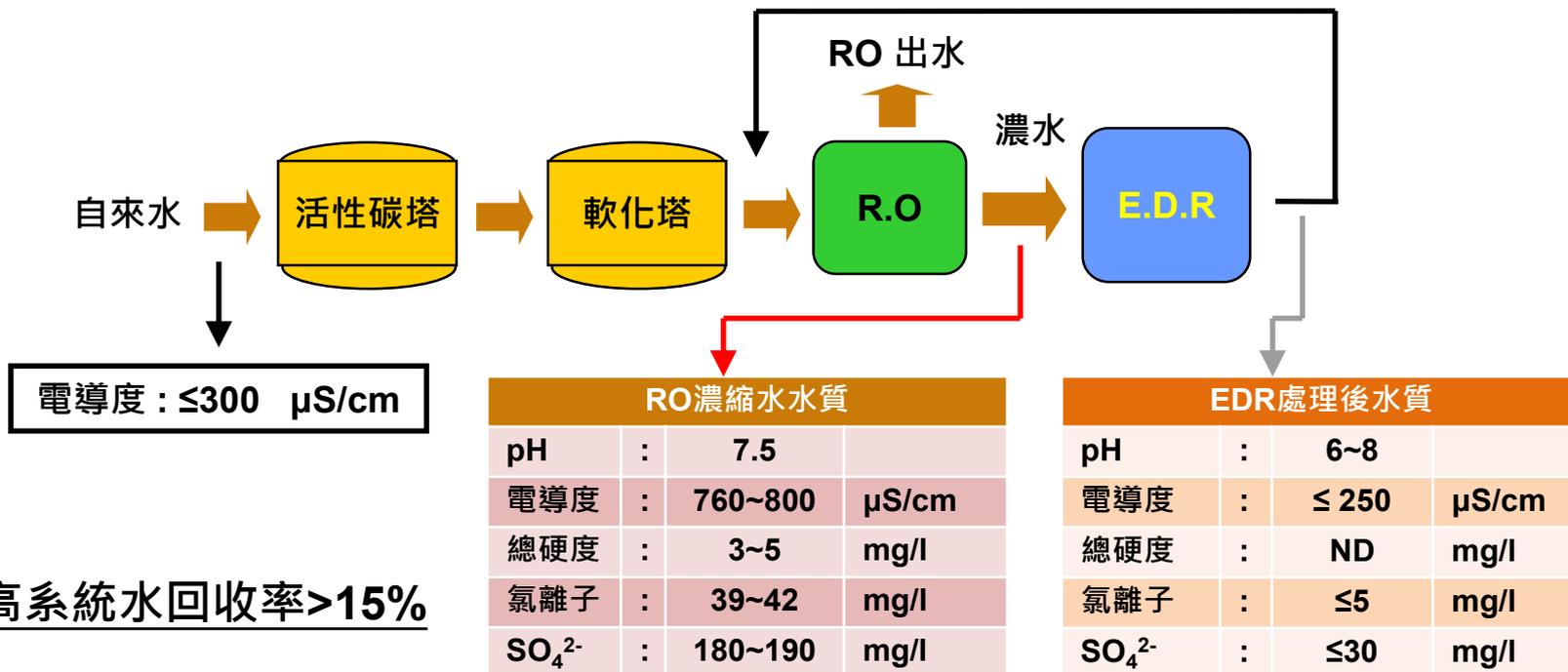
C: 離子莫爾濃度
Z: 離子帶電性

碳酸鈣結垢

For brackish waters with TDS < 10,000 mg/L in the concentrate stream, the Langelier Saturation Index (LSI) is used to express the scaling potential for calcium carbonate.

碳酸鈣結垢分析	ED濃水
鹼度 Alk (ppm as CaCO ₃)	13
鈣離子 Ca (ppm as CaCO ₃)	3170
總溶解固體 TDS (ppm)	4670
酸鹼值 pH	6.0
溫度 T(°C)	35.0
$pCa = -\log[Ca] + 5$	1.5
$pAlk = -\log[Alk/50000]$	3.6
$C = 0.1038 \cdot \log[TDS] - 0.0189 \cdot [T] + 2.3681$	2.1
$pH_s = pCa + pAlk + C$	7.2
$LSI = pH - pH_s$	-1.2 < 1 (允收值)

應用案例-RO濃水脫鹽

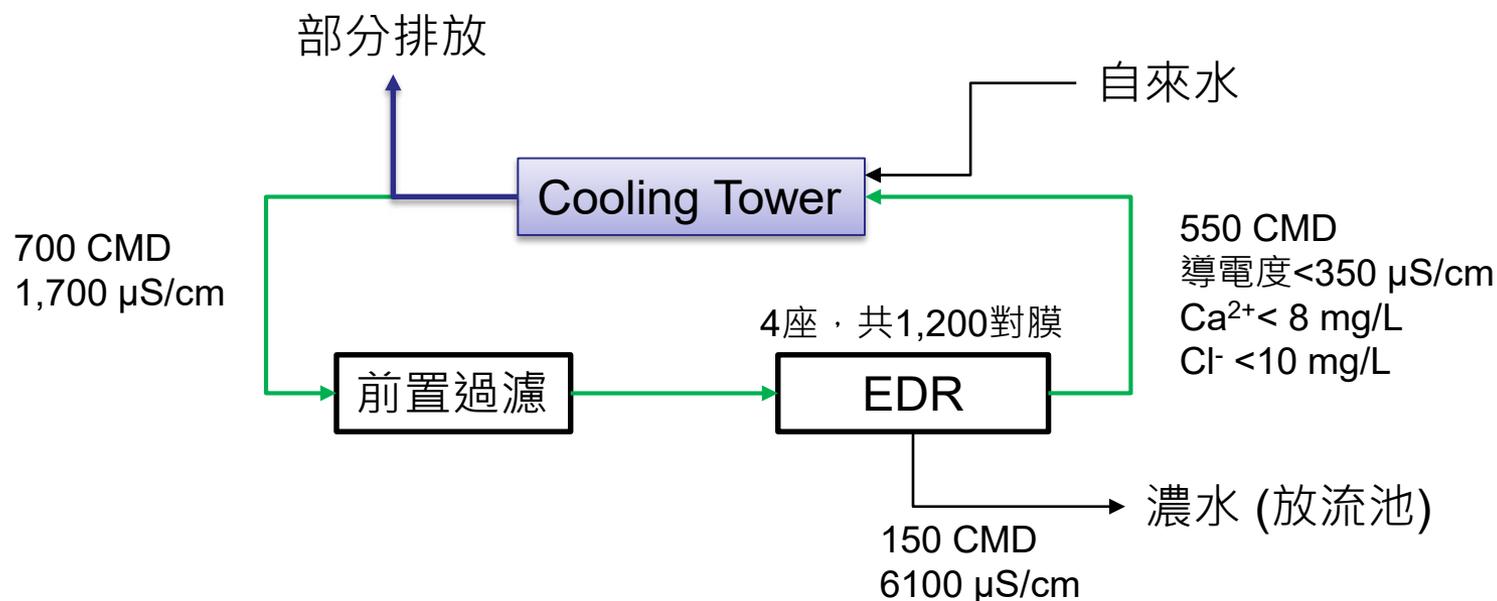


電導度 : ≤300 $\mu\text{S/cm}$

提高系統水回收率 > 15%

產水量 (m ³ /day)	脫鹽率 (%)	EDR運轉成本(NT/m ³) (含電費、藥品費)
300	70↑	2.1

應用案例-冷卻水塔濃排水回收再利用

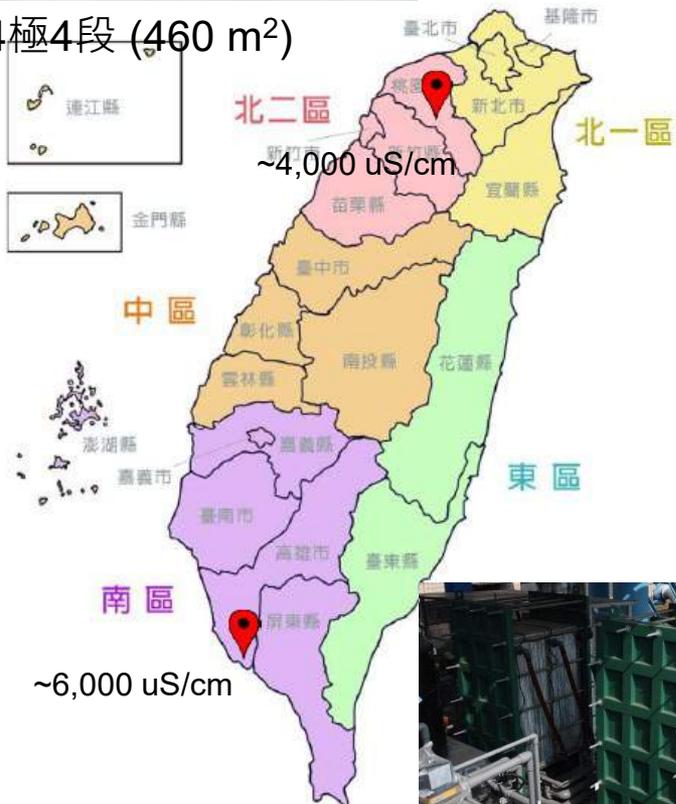


- 脫鹽率80%，水回收率78%
- 減少自來水使用量及廢水量，每年可節省費用>350萬元

應用案例-工業區污水處理廠再生水



4極4段 (460 m²)

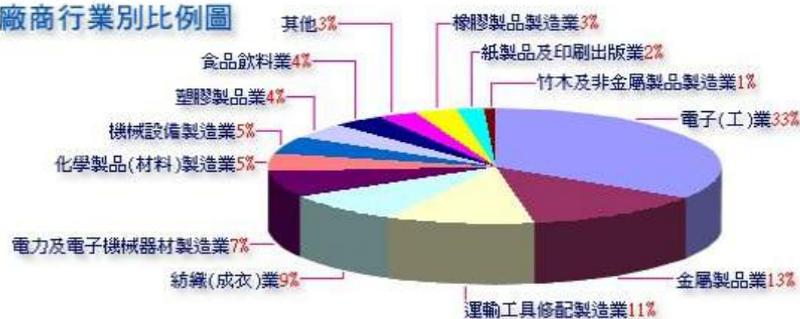


2極2段, 2座 (768 m²)

產水量100 CMD EDR系統測試驗證

北部工業區污水處理廠

廠商行業別比例圖

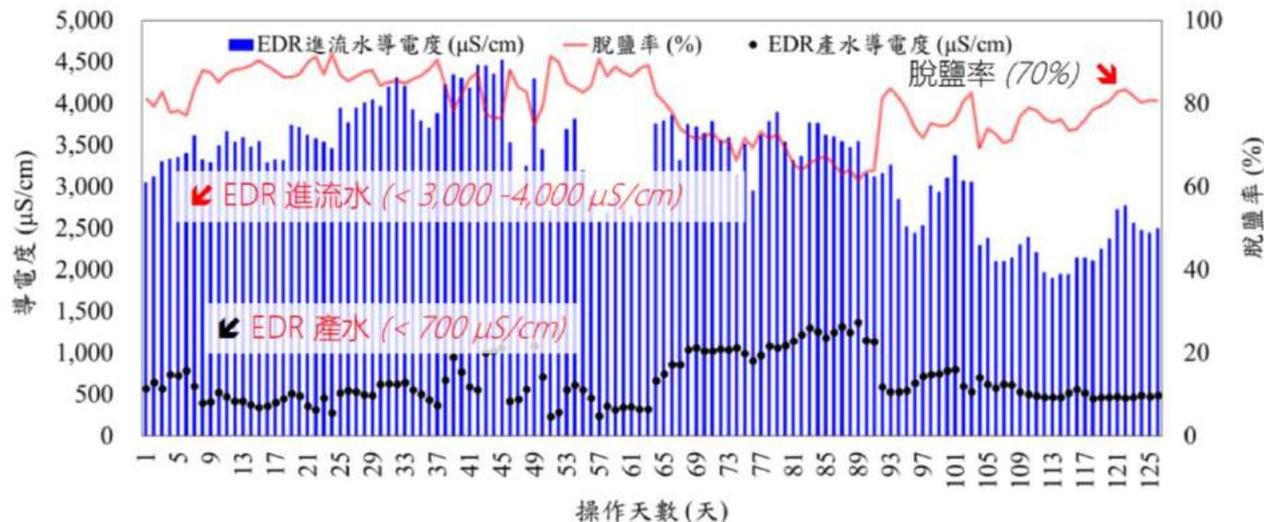


南部工業區污水處理廠

廠商行業別比例圖

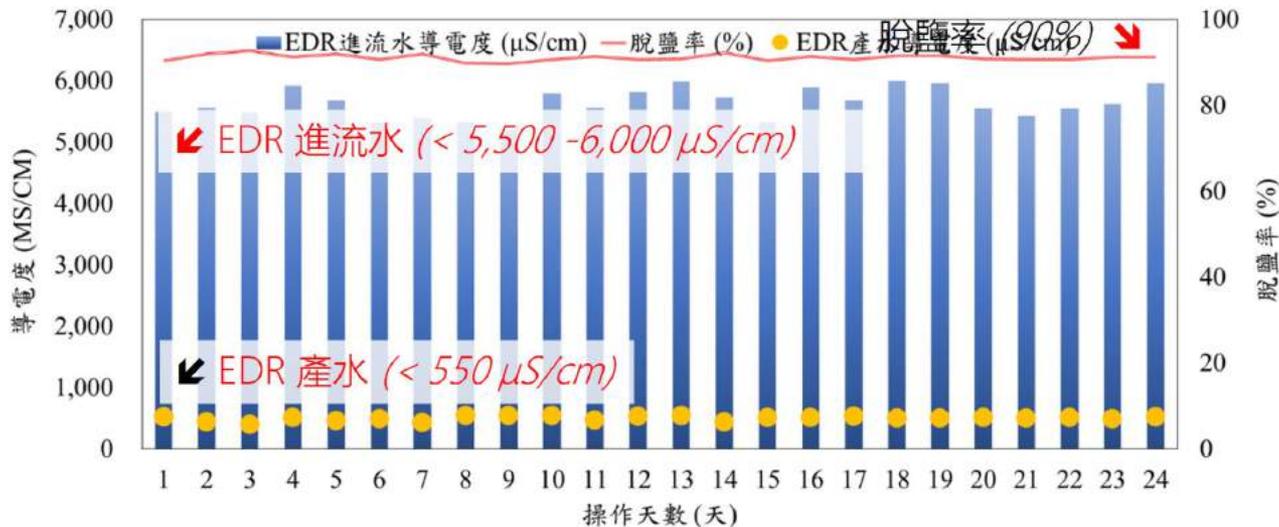


北部工業區污水處理廠



- 水回收率 50%
- 產水成本 22~26元/m³
- ED系統能耗 2.0-4.5 kWh/m³

南部工業區污水處理廠



ED/EDR-再生水



地下水利用EDR
脫鹽回收做為沖
洗水
(50 m³/day)



RO濃縮水利用
EDR脫鹽回收至工業水槽
(電子廠, 300
m³/day)



螺絲製造廢水利用
EDR脫鹽回收做為
清洗水
(450 m³/day)



PCB廠製程清洗
廢水利用EDR脫
鹽回收做為冷卻
水塔補充水
(1200 m³/day)



含氟廢水利用EDR
脫鹽回收做為洗滌
塔補充水
(1200 m³/day)



高導電度河川水
利用EDR脫鹽回
收做為製程用水
(2400 m³/day)



RO濃縮水利用
EDR脫鹽回收
再利用
(食品業, 300
m³/day)



電子廠冷卻水以
EDR脫鹽回收
(虎生電子公司,
550 m³/day)



精密螺絲製造業
廢水以EDR脫鹽
回收再利用
(日東公司, 350
m³/day)



熱軋單元直接排
放冷卻水以EDR
脫鹽回收再利用
(中鋼公司, 550
m³/day)



化工廠廢水以
EDR脫鹽回收
做為冷卻水塔
補充水
(800 m³/day)



鍍鋅製程廢水以
EDR脫鹽回收做
為清洗水
(中鋼公司, 700
m³/day)



尼龍纖維製造廠
廢水以EDR脫鹽
回收做為冷卻水
塔補充水
(800 m³/day)



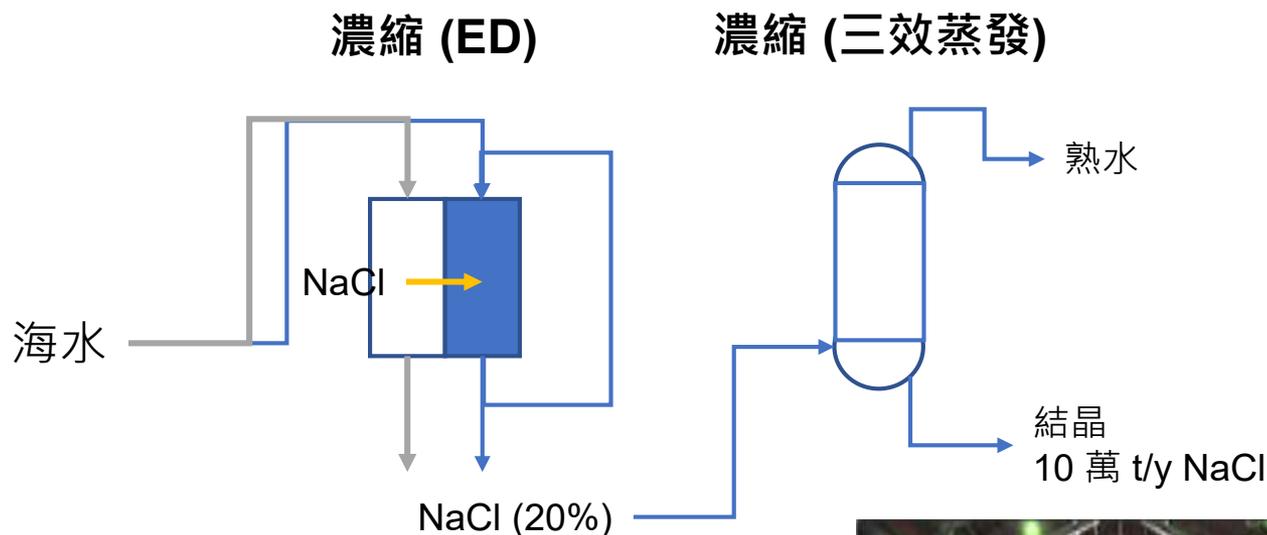
光電業2B3T再生
廢水經EDR脫鹽
減量(450 m³/day)

光電業RO濃排水
經EDR脫鹽回收
(700 m³/day)



石化廠放流水回
收作為冷卻用水
(3000 m³/day)

應用案例-海水提濃製鹽



ED 規格

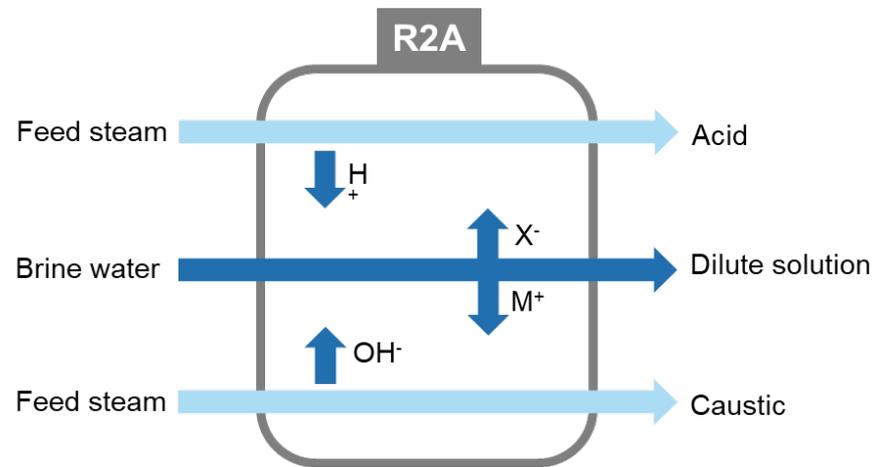
膜對數	300對/模組
模組數	10系統，每系統6模組
能耗	0.2 kwh/kg-NaCl



https://web.tybio.com.tw/tybiowater/factory_2.asp

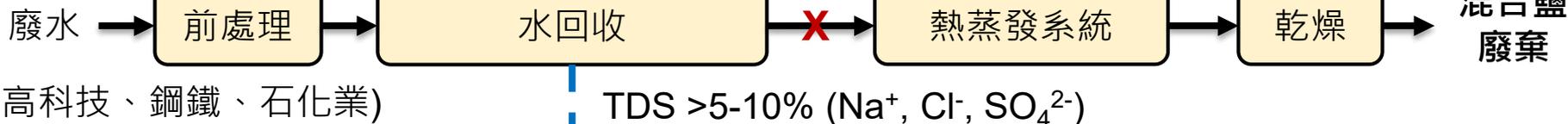
BPED

R2A-Recovery to Acid & Alkaline

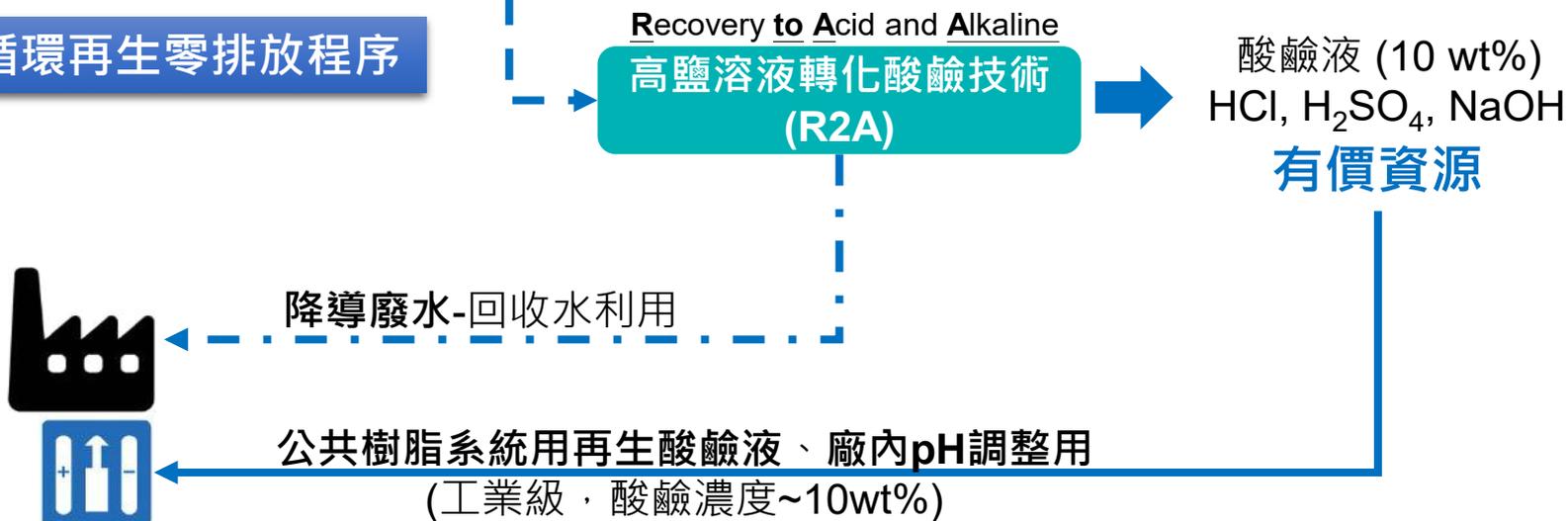


技術定位 廢液資源再利用

傳統零排放程序



資源循環再生零排放程序



高效率低成本資源化系統，使未來零排放程序操作成本降低50%，水中離子資源化轉化應用，無混合廢棄鹽產生

傳統ZLD產生的二次污染-印度Tamil Nadu

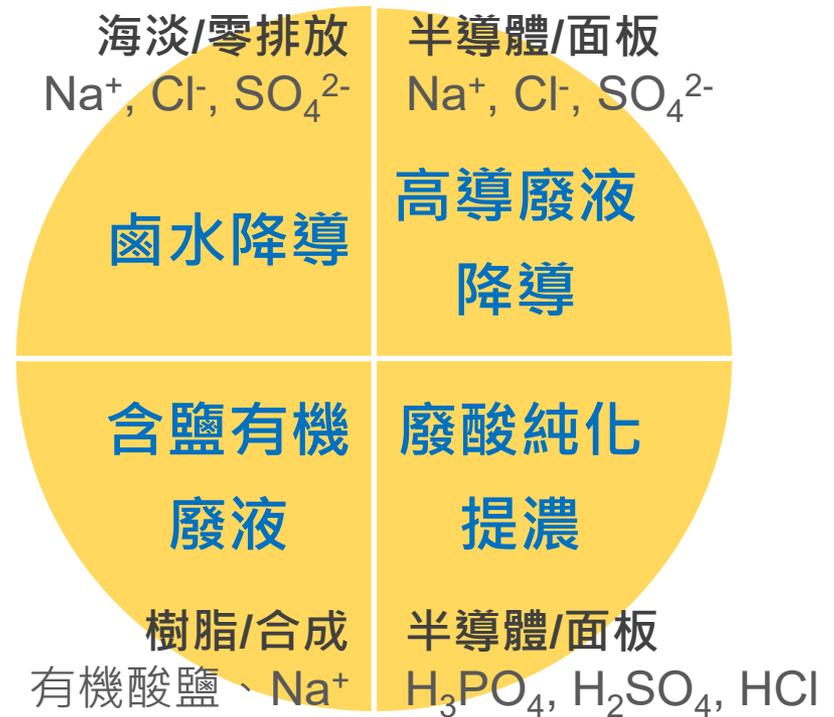
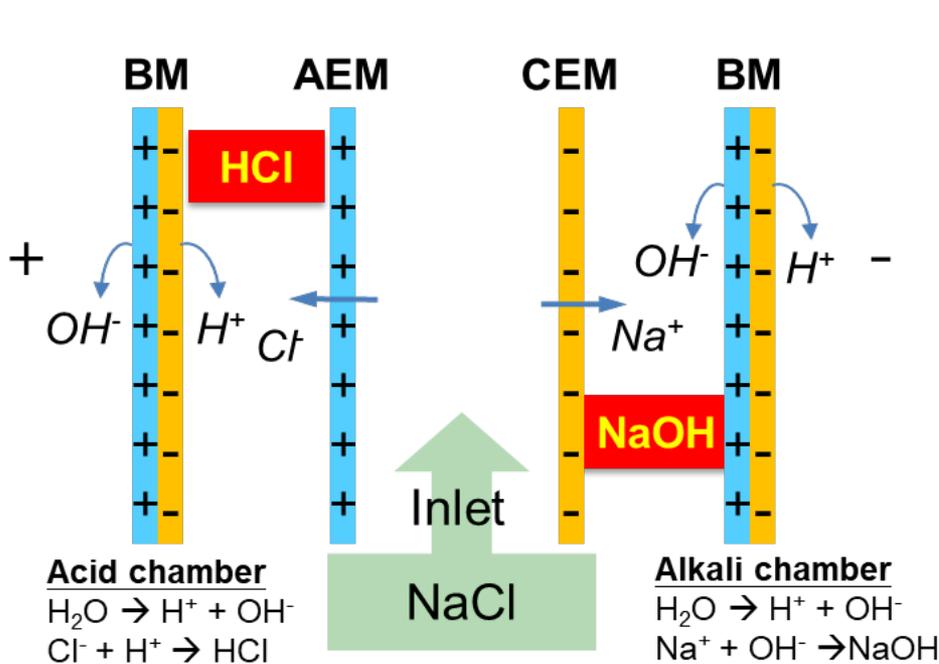
Solid waste mixed salts are now incapable for reuse



Urgent Issue in ZLD

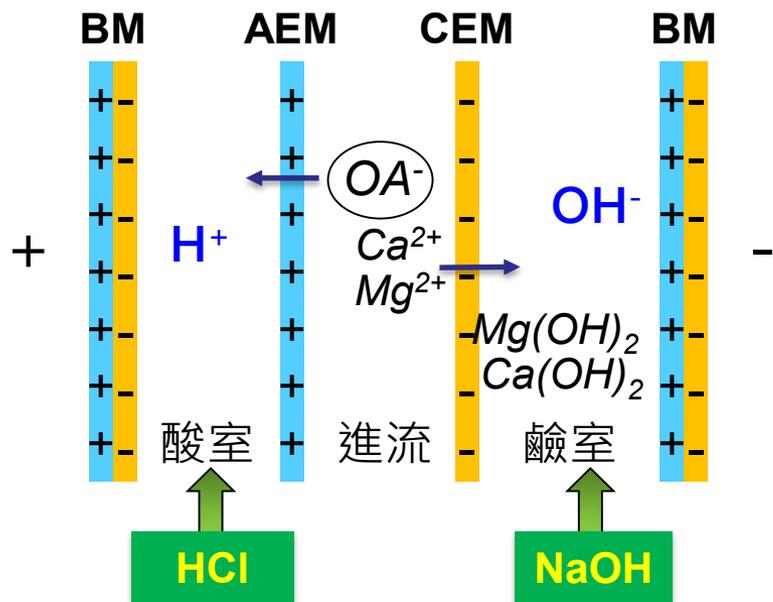
技術原理

藉由水裂解分離膜與陰陽離子交換膜搭配，並於電場作用下能夠有效將水中陰陽離子分開，並與生成的氫離子與氫氧根離子結合產製酸及鹼。



進水水質要求

- 離子濃度 3-10 wt%
- 高價數陽離子 (ex: Ca^{2+} , Mg^{2+}) < 1.0 mg/L
- 油脂、界面活性劑 < 2.0 mg/L
- TSS < 0.1 mg/L

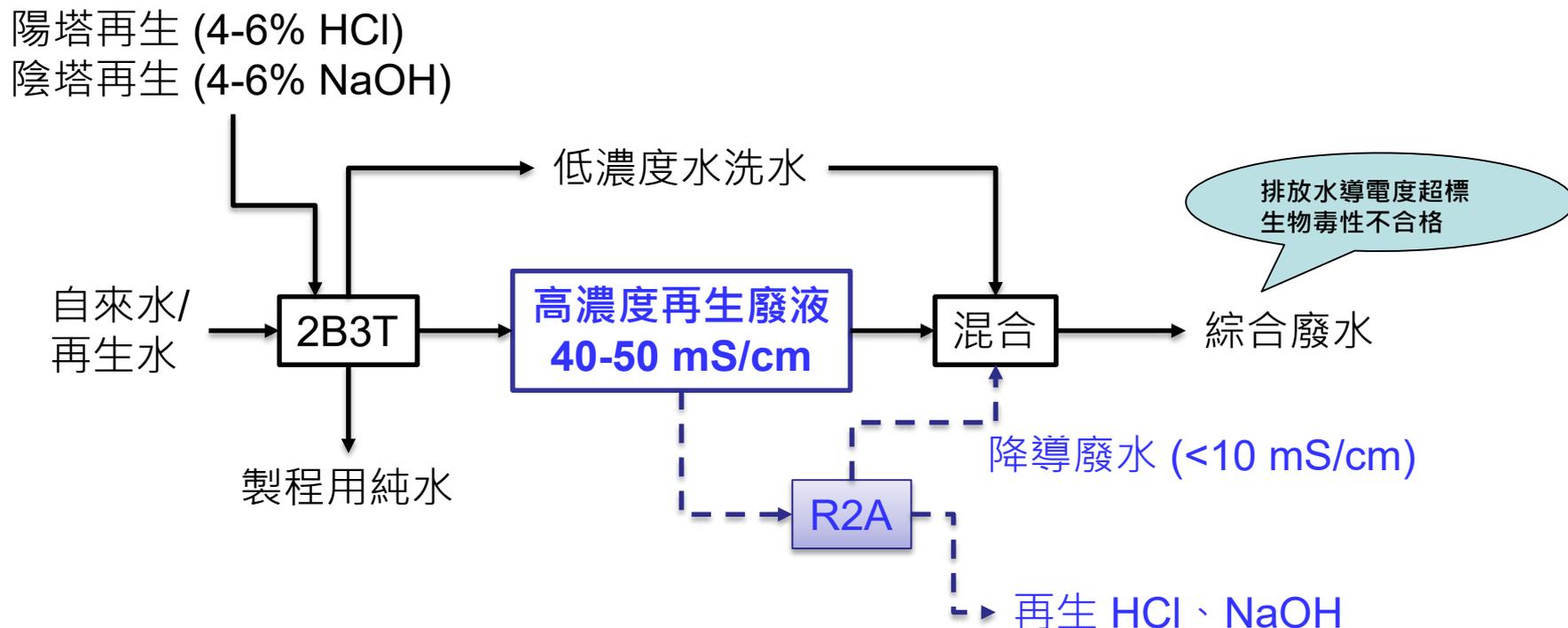


陽膜面積積垢
 $R \uparrow, V \uparrow$

系統設置考量點

1. 廢水量-系統規模
2. 水質(各離子組成)-影響純度
3. 產製酸鹼用途與用量

應用案例-樹脂再生廢液

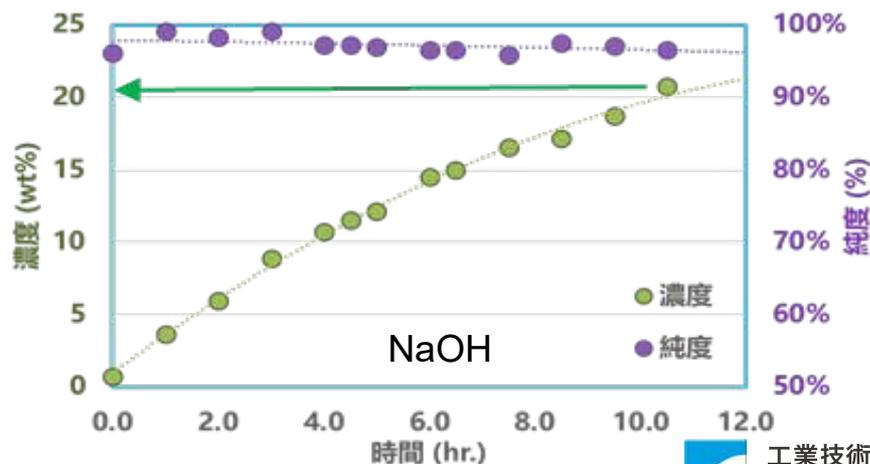
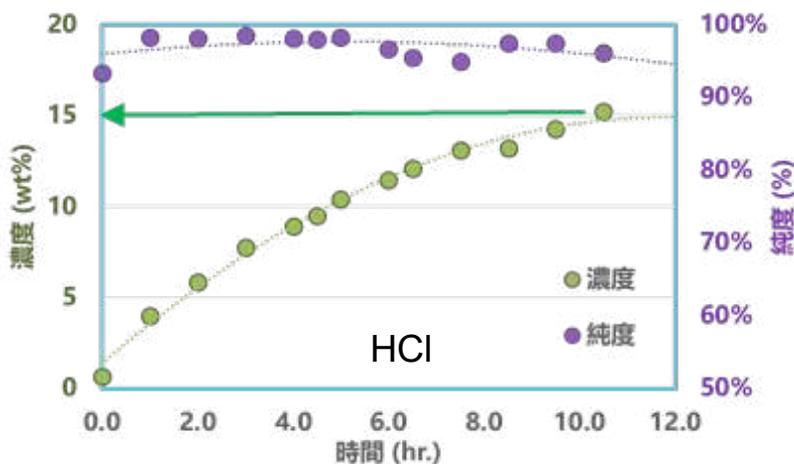
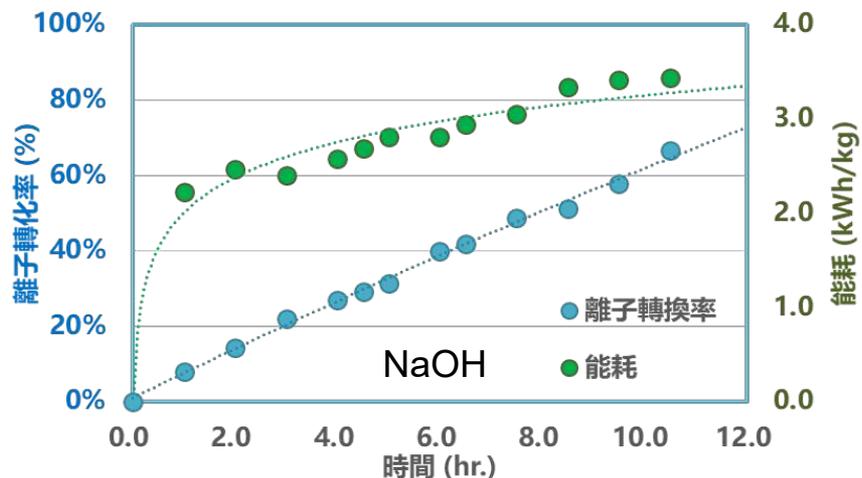
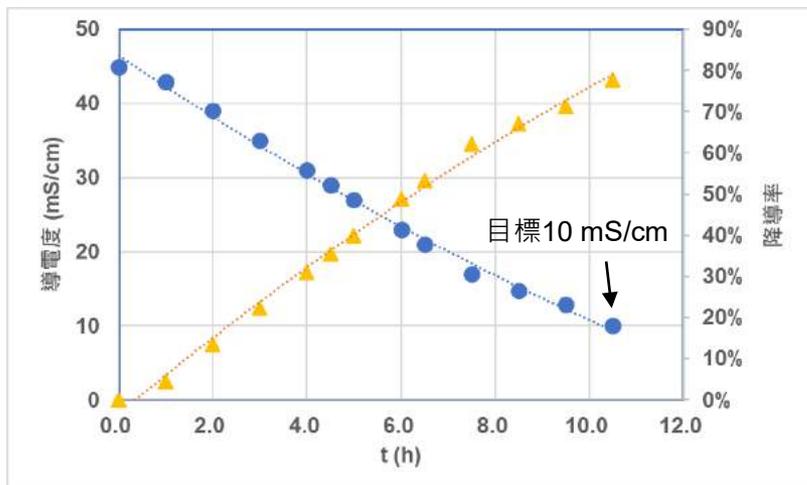


- 高濃度再生廢液降導轉化酸鹼，再生酸鹼廠內回用。
- 降低廢水排放導電度，減少廠內外購酸鹼量

BPED-降導資源化

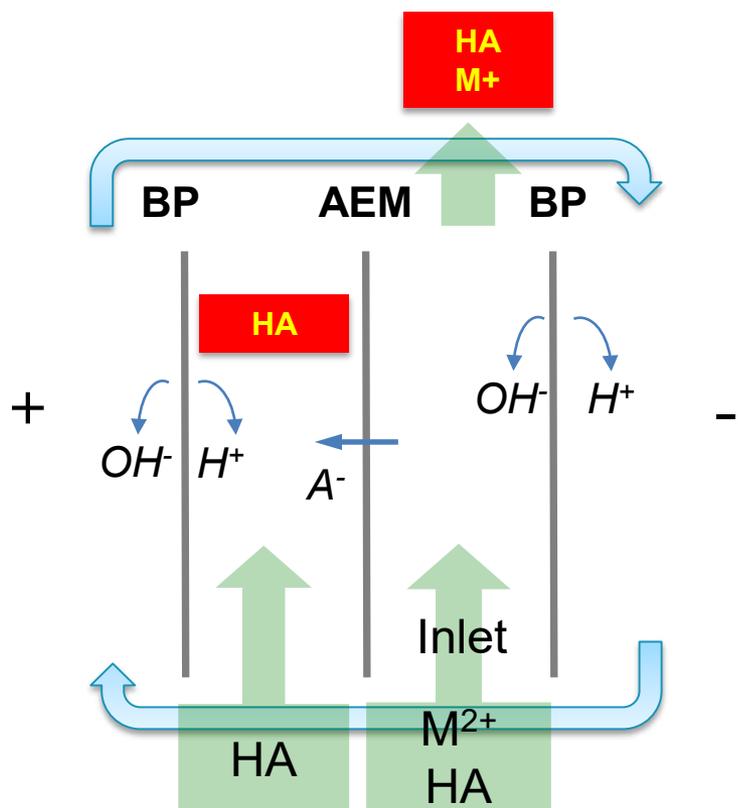
5 cell pair, 有效膜面積615 cm²
處理水量20 L

估算90 CMD廢水量，可產生3.0 t/d
20.8 wt% NaOH, 3.0 t/d 15.3 wt%
HCl，能耗3.4 kwh/kg-NaOH

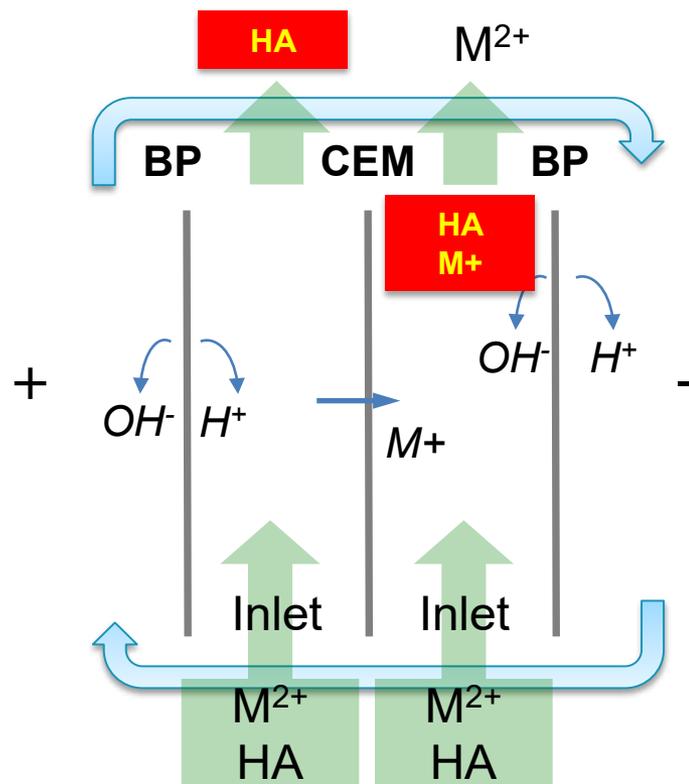


膜堆設計概念

酸提濃純化

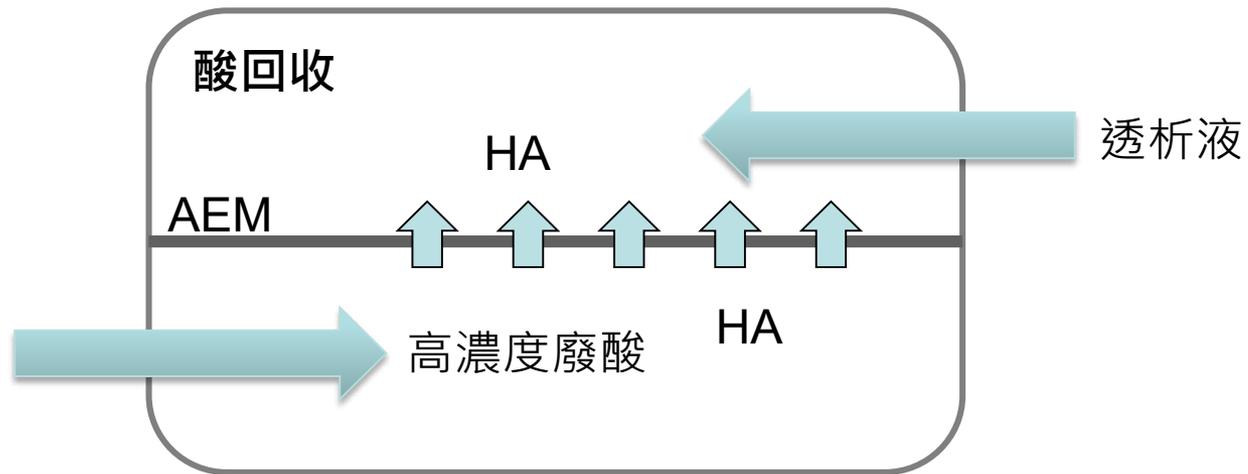


金屬離子脫除提濃

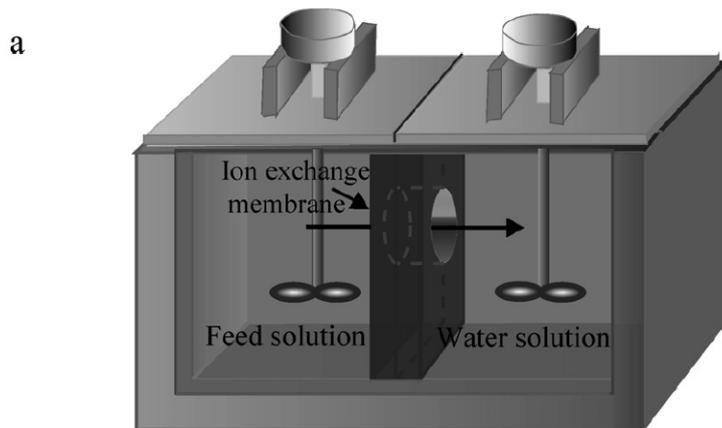


DD

Diffusion Dialysis

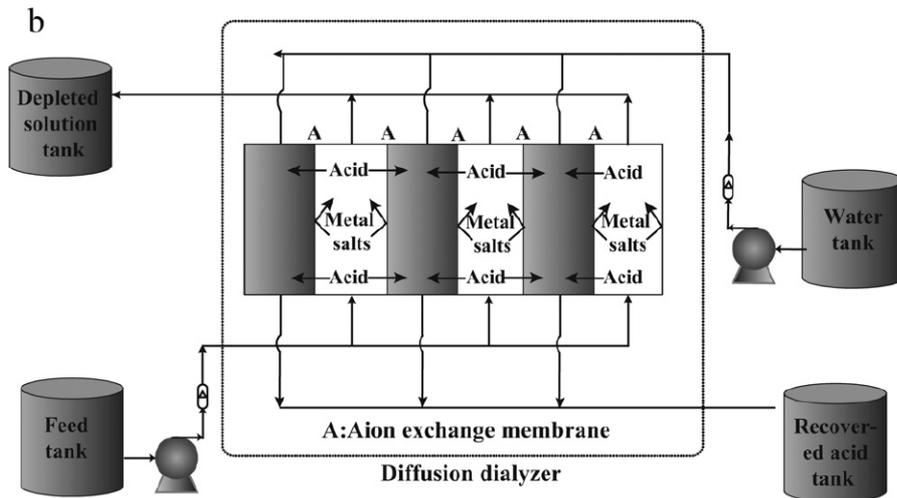


技術定位 高濃度廢酸資源化



優點

1. 產品品質純度高
2. 易操作
3. 低耗能、低操作成本
4. 無二次污染



技術限制

1. 處理速率慢
2. 膜面積需求多 (處理量 $< 1.0 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$)
3. 回收率 $\sim 70\text{-}80\%$

Plate-and-frame DD



<https://www.acidrecovery.com/acid-purification.html>

Spiral wound DD



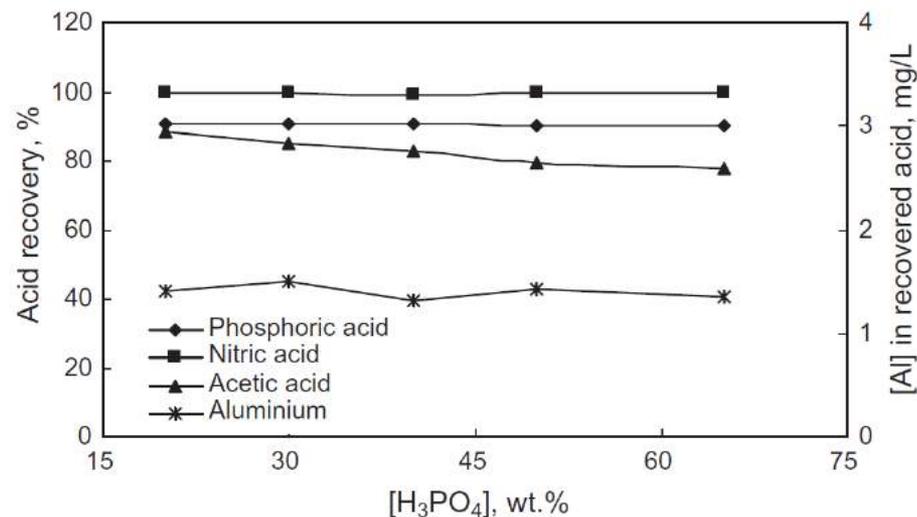
<https://www.spiraltecgbh.com/en/product/wd-module-for-diffusion-dialysis.html>

文獻案例-磷酸廢液回收

Recovery of phosphoric acid from mixed waste acids of semiconductor industry by diffusion dialysis and vacuum distillation

Chemical composition of waste mixed acid.

Composition	Value (mg/L)
Phosphoric acid	1,056,000 <u>66%</u>
Nitric acid	100,000 <u>~6%</u>
Acetic acid	99,000 <u>~6%</u>
Al	283
Mo	6
Fe	7
Si	3
Density	1.54 g/cc

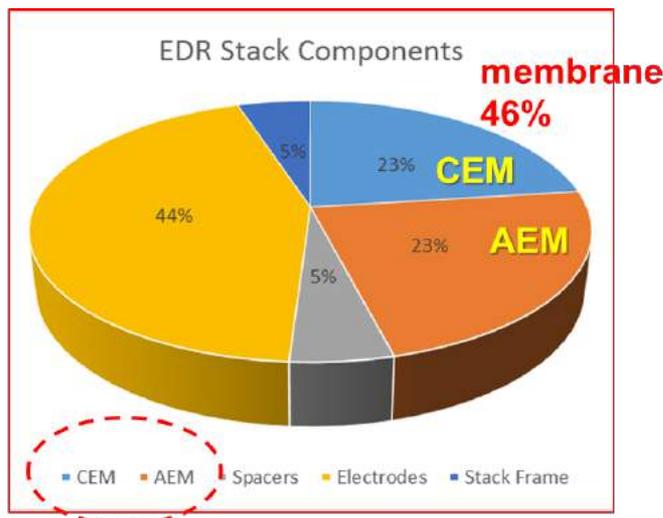
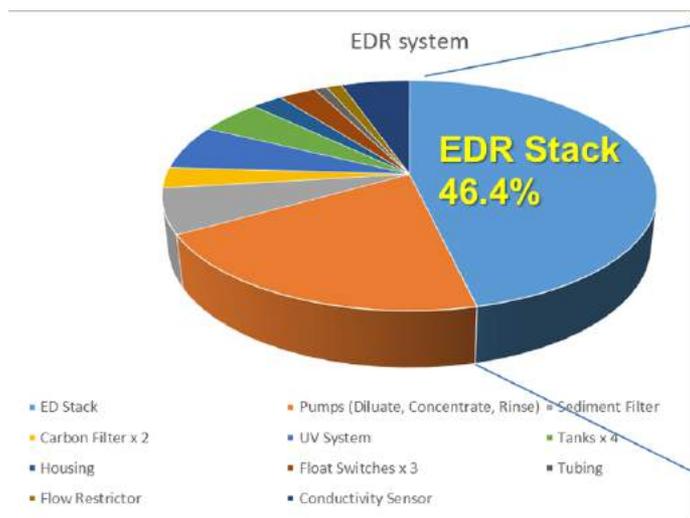


- 最佳流速比 Water in/acid in=1.5
- 產酸濃度45%，鋁濃度1-2 mg/L酸回收率80%

國產均相膜

國產電透析產業缺口-離子交換膜

- 2024年全球綜合離子交換膜市場將達到**360億元**
- 脫鹽用離子交換膜材皆仰賴國外進口，高階膜材不易取得
- 離子交換膜佔電透析成本之**21%**



離子交換膜佔
EDR成本之**21%**

離子交換膜專利布局

低阻抗離子交換膜 (6案、23件)

I583708 (TW),
ZL201610078291.5(CN),
EP16172017.2, 10, 150, 113
(US), 6374459 (JP)

高分子

聚合物及其製備方法

高分子型交聯劑

介穩態含氮聚合物

I466917B (TW), 102617856B
(CN), 5400110B2 (JP)

- 離子交換膜
I579333 (TW), 9,745,433 (US), 6244427 (JP), ZL201610077865.7(CN), EP16172051.1
- 聚合物、及包含其之離子交換膜與結構增強膜材
I636068 (TW), US15/587,045, CN201710043235.2, 6407371 (JP)
- 交聯的共聚物與離子交換膜
I612089 (TW), 9,834,623 (US), ZL201611166041.3 (CN)
- 聚合物、包含其的離子交換膜、結構增強膜材
TW108125799, US16/690,642, CN201911219744.1



高耐化離子交換膜 (1案、3件)

- 離子交換樹脂組成物、其製備方法以及其所形成的膜材
202010123536.8 (CN), 109147341 (TW),
17/077.208 (US)

- 👉 佈局高分子及膜材之關鍵專利
- 👉 快速優先取得台灣國內專利
- 👉 加速拓展專利至各先進國家
- 👉 可應用於鹼性膜燃料電池、鹼性膜電解產氫、EDR水處理...

膜材性能比較

項目	公司名稱	ITRI開發離子交換膜材	大陸異相膜 (上海化學)	日本均相膜 (Fujifilm)
1.製程方法		離子交換樹脂R2R塗佈 (含支撐材)	混煉後熱熔壓延+熱壓	含支撐材膜材+含浸表面 離子化改質
2.膜材厚度(μm)		≤200	≥200	≤200
3.爆破強度(kgf/cm ²)		≥6	≥9	≥6
4. IEC(mmol/g)		≥1.5	≥1	≥1
5. 膨脹率(%)		≤5	≤10	≤5
6.耐化性(pH)		1-13	2-12	2-12
7.離子選擇性(%)		≥90	≥85	≥80
8.脫鹽率(%)		一價≥85% 二價≥85%	一價≥80% 二價≥80%	一價≥85% 二價≥85%

國產膜材產業化 積極投入膜材量產及應用



0.5 Kg/batch



3 Kg/batch



10 Kg/batch



結論

1. 電透析/透析可應用領域範圍廣泛，包含再生水、零排放、提濃、酸鹼再生、廢酸純化、海水淡化等。
2. 離子降導、離子轉化酸鹼符合ESG及循環經濟指標，能同時減廢並資源化物資，為未來技術發展趨勢。
3. 國產離子交換膜已在試量產中並測試驗證中，未來能取代國外膜材，使相關技術能夠擴散應用。



THANKS

FOR LISTENING